
POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



Sviluppo e validazione di modelli del trasporto d'acqua nelle celle a combustibile a metanolo diretto

Relatore: Ing. Andrea CASALEGNO

Tesi di Laurea di:

Andrea LEONARDI Matr. 711798

Anno Accademico 2009 – 2010

“La scienza è la ricerca della verità.

Ma la verità non è verità certa.”

Karl Popper

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare l'Ing. Casalegno, relatore di questa tesi di laurea che, nonostante i numerosi impegni, è riuscito ad assistermi in tutto il mio lavoro dedicandomi tempo e pazienza.

Grazie alla miei famiglia che mi ha sostenuto in questo percorso di studi fino a condurmi a questo importante traguardo. Grazie a mamma, papà, Monica e Gianluca.

Grazie a Carla, compagna sia nei momenti belli che in quelli brutti e che, con amore e sacrifici, mi ha aiutato a raggiungere questo importante obbiettivo.

Grazie a Diego, che con i suoi sorrisi e i suoi versetti mi ha spronato a mettercela tutta.

Grazie a tutti i miei amici, vicini e lontani, che mi hanno accompagnato nel mio percorso di vita regalandomi momenti indimenticabili e dandomi, ognuno a suo modo, un'esperienza per crescere.

Grazie a tutto il M.R.T. Fuel Cell team che mi ha aiutato e tenuto compagnia durante tutto la svolgimento della tesi.

Indice Generale

Sommario	13
Abstract	15
Introduzione	16
1. Stato dell'arte	19
1.1 Cella a combustibile	20
1.1.1 Celle a metanolo diretto (DMFC)	22
1.2 Gas Diffusion Layer (GDL)	23
1.3 Modelli analitici	26
2. Modello del GDL	29
2.1 Obiettivo del modello	30
2.1.1 Impianto sperimentale di riferimento	31
2.2 Considerazioni preliminari sul trasporto di massa nel GDL	33
2.3 Il modello	36
2.3.1 Introduzione	36
2.3.2 Descrizione del sistema di equazioni	39
3. Validazione del modello del GDL	43
3.1 Confronto con i dati sperimentali	44
3.1.1 By-pass iniziale	44
3.1.2 Incertezza di misura	45
3.2 Calibrazione	45
3.2.1 No flooding	46
3.2.2 Flooding	47
3.3 Validazione	47
3.3.1 Flusso d'acqua attraverso il GDL	48
3.3.2 Coefficiente di trasporto di massa	50
3.3.3 Analisi degli errori	52
3.1 Analisi delle grandezze locali	54
3.2 Conclusioni	60
4. Modello analitico DMFC	61
4.1 Obiettivo del modello	62
4.1.1 Ipotesi	62
4.1.2 Impianto sperimentale	64
4.2 Modello di partenza	65
4.2.1 Parametri ed equazioni	66
4.3 Implementazione del trasporto d'acqua	70
4.3.1 Backdiffusion	74
4.3.2 Imperfezioni del GDL	75
5. Validazione del modello DMFC	77

5.1	Calibrazione	78
5.1.1	Prestazioni.....	78
5.1.2	Crossover di metanolo	81
5.1.3	Flussi di acqua	83
5.2	Incertezza di misura	85
5.3	Confronto con risultati sperimentali	85
5.3.1	Prestazioni.....	87
5.3.2	Flussi di metanolo.....	89
5.3.3	Flussi di acqua	91
5.4	Validazione senza MPL	94
5.5	Possibili passi futuri	98
	Conclusioni	99
	Appendice A	101
	Descrizione del codice di calcolo.....	101
A.1	Codice del modello GDL.....	101
A.1.1	Aquisizione e rielaborazione dati	101
A.1.2	Risoluzione del sistema	103
A.1.3	Regressione lineare	104
A.2	Codice del modello complessivo DMFC	104
A.2.1	Aquisizione e rielaborazione dati	105
A.3	Metodi di analisi dei dati	105
	Appendice B	107
	Nomenclatura	107
	Bibliografia	111

Elenco delle Figure

Figura 1.1: Classificazione delle celle in base alle semireazione negli elettrodi	21
Figura 1.2 Collocazione dei GDL in una cella PEM (fonte [1])	24
Figura 1.3 a) carbon fiber paper b) woven carbon cloth (fonte [1])	25
Figura 2.1 Schema semplificato dell'impianto	31
Figura 2.2: Assemblaggio utilizzato nella sperimentazione	32
Figura 2.3 Foto della struttura che contiene il GDL nell'impianto sperimentale	33
Figura 2.4 Andamento della diffusività globale del GDL	35
Figura 2.5 Schema 1D+1D di un GDL	36
Figura 2.6 Sezione perpendicolare alla canalina	37
Figura 2.7 Foto del distributore a tripla serpentina	38
Figura 2.8 Vie preferenziale attraverso il GDL	40
Figura 3.1 Bilancio di massa lato umido, secco e totale rispetto FC nel GDL1	45
Figura 3.2 Confronto tra flusso sperimentale e flusso del modello	49
Figura 3.3 Flusso sperimentale e flusso del modello in funzione di FC	50
Figura 3.4 Confronto del coefficiente k nel GDL1	51
Figura 3.5 Confronto del coefficiente k nel GDL2	52
Figura 3.6 Errori dei flussi d'acqua nel GDL2	53
Figura 3.7 Errori delle velocità di uscita umido e secco nel GDL2	53
Figura 3.8 Andamento della concentrazione d'acqua nel caso $FC < 1$	54
Figura 3.9 Andamento delle concentrazioni di acqua nel caso $FC \gg 1$	55
Figura 3.10 Andamento delle concentrazioni d'acqua nel caso intermedio	55
Figura 3.11 Andamento delle concentrazioni d'aria nel caso intermedio	56
Figura 3.12 Andamento della pressione nel caso intermedio	57
Figura 3.13 Andamento delle concentrazioni d'aria nel caso non allagato	58
Figura 3.14 Andamento della velocità nel caso intermedio	58
Figura 3.15 Andamento della velocità nel caso non allagato	59
Figura 4.1 Sezione perpendicolare alla canalina	63
Figura 4.2 Schema dell'impianto di sperimentazione delle DMFC	65
Figura 4.3 Schema 1D+1D di una cella DMFC	66
Figura 4.4 Esempio di andamento sperimentale del flusso d'acqua rispetto alla densità di corrente	71
Figura 4.5 Schema dei flussi di acqua all'elettrodo catodico	73
Figura 5.1 Andamento tipico di una curva di polarizzazione	79
Figura 5.2 Griglia di prove effettuate nella campagna sperimentale	86
Figura 5.3 Prestazioni nel caso 1	87
Figura 5.4 Prestazioni nel caso 2	88
Figura 5.5 Prestazioni nel caso 3	88
Figura 5.6 Crossover di metanolo nel caso 1	89
Figura 5.7 Crossover di metanolo nel caso 2	90

Figura 5.8 Crossover di metanolo nel caso 3.....	91
Figura 5.9 Flusso d'acqua nel caso 1.....	92
Figura 5.10 Flusso d'acqua nel caso 2.....	92
Figura 5.11 Flusso d'acqua nel caso 3.....	93
Figura 5.12 Prestazioni nel caso 4.....	94
Figura 5.13 Crossover di metanolo nel caso 3.....	95
Figura 5.14 Flusso d'acqua nel caso 4.....	95
Figura 5.15 Prestazioni nel caso 5.....	96
Figura 5.16 Crossover di metanolo nel caso 5.....	97
Figura 5.17 Flusso d'acqua nel caso 5.....	97
Figura A.1: Interfaccia grafica del "Main" nel modello GDL.....	102
Figura A.2: Interfaccia grafica del "Main" nel modello DMFC.....	105

Elenco delle Tabelle

Tabella 1.1: Classificazione delle celle in base alle semireazione negli elettrodi	21
Tabella 3.1: Proprietà degli strati porosi considerando anche la diffusività di Knudsen.....	48

Sommario

Durante il corso degli ultimi decenni le celle a combustibile sono state molto studiate come tecnologia promettente e, in particolare, quelle a metanolo diretto (DMFC).

Malgrado i notevoli progressi, rimangono aperte ancora alcune problematiche da risolvere, tra queste il controllo del trasporto di metanolo e di acqua. Tali aspetti sono ad oggi largamente studiati sia tramite attività sperimentali che modellistiche, perché hanno una significativa influenza sulle prestazioni delle DMFC.

Il presente lavoro intende proprio ampliare la comprensione dei meccanismi che determinano i flussi d'acqua all'interno di una DMFC, tramite lo sviluppo di modelli matematici. Partendo dai risultati sia sperimentali che modellistici, ottenuti presso il Laboratorio M.R.T. Fuel Cell, si intende studiare i fenomeni che interessano il trasporto d'acqua sia in fase liquida che in fase vapore nei vari componenti della cella.

Si è scelto di analizzare, prima di tutto, il componente più importante nel condizionare il trasporto d'acqua, il gas diffusion layer (GDL) catodico.

È stato sviluppato un modello analitico 1D+1D, che riproduce il trasporto diffusivo di vapore acqueo attraverso il GDL, anche in condizioni di transizione di fase.

Il modello ha permesso di studiare approfonditamente l'instaurarsi del fenomeno di flooding ed i suoi effetti, conducendo ad una nuova interpretazione dei meccanismi che regolano il trasporto d'acqua nei GDL. La validazione con risultati sperimentali ha dato esito positivo, confermando che il modello riproduce in modo accurato i principali fenomeni che determinano il trasporto d'acqua nel GDL.

In seguito un modello di DMFC esistente è stato modificato ed integrato per simulare il trasporto di acqua nei diversi componenti, tenendo conto della nuova interpretazione proposta. Anche questo modello è stato sottoposto a calibrazione e validazione con tre tipologie di dati sperimentali: prestazioni, crossover di metanolo, flusso d'acqua al catodo. L'esito positivo ha confermato la validità del modello nel riprodurre i dati sperimentali, avvalorando le interpretazioni proposte.

Parole chiave: modello 1D+1D, gestione dell'acqua, PEFC, DMFC, trasporto di acqua, diffusività, GDL, MPL, celle a combustibile a metanolo diretto.

Abstract

During the last decades, fuel cells, and in particular direct methanol fuel cells (DMFC), have been extensively studied as promising technology for energy conversion.

Despite recently achieved improvements, some crucial issues still have to be solved, among which control of methanol and water transport. These aspects are today largely studied both through experimental and modeling activities, since they have significant influence on DMFCs performances.

Aim of the present work is to deepen the comprehension of the mechanisms that rule water transport inside a DMFC through the development of mathematical models. Water transport in liquid and vapor phase across different fuel cell components has been investigated starting from data previously obtained at M.R.T Fuel Cell Laboratory of Politecnico di Milano.

As first a 1D+1D model for the study of water transport across cathode gas diffusion layer (GDL) was developed. Such a model reproduces diffusive vapor transport across the GDL also under phase transition. The model allowed an extensive study of flooding onset and of its consequences, leading to a new interpretation of mechanisms that influence water transport in the GDL. Validation of the model was positively obtained through comparison with available experimental results, and confirms that the model accurately reproduces water transport phenomena.

Subsequently, this model has been integrated in an pre-existing complete DMFC model to simulate water transport more precisely by considering new phenomena interpretation. Obtained model was also calibrated with three sets of available experimental data: performances, methanol crossover, cathode water flow. Positive outcome confirmed ability of the model in reproducing experimental data and validity of proposed phenomena interpretation.

Keywords: model 1D+1D, water management, water transport, diffusivity, GDL, MPL, PEFC, DMFC, Direct methanol fuel cells.

Introduzione

Durante il corso degli ultimi decenni le celle a combustibile sono state molto studiate come tecnologia promettente e, in particolare, quelle a metanolo diretto (DMFC) per i potenziali vantaggi che esse offrono rispetto alle tradizionali alimentate ad idrogeno.

Negli ultimi anni sono stati fatti molti passi importanti, ma rimangono aperte ancora alcune problematiche da risolvere, tra queste il controllo del trasporto di metanolo e di acqua. Tali aspetti sono ad oggi largamente studiati sia tramite attività sperimentali che modellistiche, perché hanno una significativa influenza sulle prestazioni delle DMFC. Una maggior comprensione dei meccanismi che regolano il trasporto di acqua e metanolo può consentire l'ottimizzazione di componenti e il miglioramento delle prestazioni delle DMFC.

Il presente lavoro intende proprio ampliare la comprensione dei meccanismi che determinano i flussi d'acqua all'interno di una DMFC, tramite lo sviluppo di modelli matematici. Partendo dai risultati sia sperimentali che modellistici, ottenuti presso il Laboratorio M.R.T. Fuel Cell, si intende studiare i fenomeni che interessano il trasporto d'acqua sia in fase liquida che in fase vapore nei vari componenti della cella.

A tal fine si è deciso, prima di tutto, di indagare separatamente il componente più rilevante per il trasporto d'acqua, il gas diffusion layer (GDL) catodico, tramite lo sviluppo di un opportuno modello matematico. Questo permetterà di isolare i fenomeni che avvengono nel GDL, eliminando l'influenza degli altri componenti, e analizzare in dettaglio il fenomeno di flooding, ovvero l'allagamento dei pori del GDL, che può avvenire in transizione di fase. La disponibilità di risultati sperimentali, provenienti da attività per caratterizzare il trasporto d'acqua attraverso i GDL, consentirà di validare opportunamente il modello sviluppato.

Successivamente si intende modificare ed integrare un modello di DMFC già esistente, tenendo in considerazione l'interpretazione formulata. Da ultimo si procederà ad una accurata e completa validazione del modello proposto, tramite il confronto con tre tipologie di risultati sperimentali: prestazioni, flusso di metanolo attraverso la membrana polimerica, flusso d'acqua attraverso il GDL catodico.

Per svolgere le suddette attività sono state effettuate, nell'ambito di questa tesi di laurea:

- lo sviluppo di un nuovo modello matematico del GDL (Cap. 2);
- la sua validazione con risultati sperimentali (Cap. 3);

-
- lo sviluppo di un nuovo modello matematico di DMFC (Cap. 4);
 - la sua validazione con risultati sperimentali (Cap. 5).

Capitolo 1

Stato dell'arte

Nel presente capitolo viene descritto lo stato dell'arte delle attività di ricerca sul trasporto d'acqua nelle DMFC. La trattazione ha inizio con la presentazione della tecnologia delle celle a combustibile, ponendo particolare attenzione alle DMFC. Si prosegue descrivendo il ruolo del gas diffusion layer sul trasporto d'acqua e le attività di ricerca modellistiche su questo fenomeno.

1.1 Cella a combustibile

La cella a combustibile, "Fuel cell", è un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere elettricità direttamente da un combustibile, tipicamente idrogeno o metanolo, e da un comburente, aria o ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica. Elettricità, acqua e calore sono i prodotti finali e, nel caso in cui non si usi l'idrogeno puro come alimentazione, sono anche presenti alcuni elementi inquinanti.

Il funzionamento delle celle a combustibile venne scoperto nel 1839 dal fisico inglese William Grove ma a quei tempi questa tecnologia risultava essere troppo costosa e tecnologicamente complicata per effettive applicazioni. Solo negli anni sessanta del XX secolo si ebbe una riscoperta delle celle a combustibile con la scelta di materiali meno costosi e lo studio di tecniche più attuabili.

Il progetto Gemini segnò un punto di svolta per la sua ricerca e applicazione grazie al suo uso sia come generatore di energia elettrica sia come sorgente d'acqua per l'equipaggio.

Tutte le applicazioni, fino a quel momento, utilizzavano, come alimentazione, idrogeno puro, ma date le problematiche di produzione e stoccaggio di questo elemento la ricerca si è direzionata sull'utilizzo di idrocarburi liquidi.

I migliori risultati si ottennero dalle DMFC o "cella a combustibile con alimentazione diretta al metanolo".

Ad oggi esistono svariate tipologie di celle a combustibile che differiscono per i materiali usati al suo interno, per l'alimentazione e per la temperatura operativa.

Nella pratica una cella è costituita da due elettrodi (anodo e catodo) tra i quali è posizionato un elettrolita e il combustibile contenente idrogeno arriva all'anodo dove si formano gli elettroni e gli ioni positivi.

L'elettrone tramite un circuito elettrico raggiunge il catodo, mentre gli ioni (differenti a seconda della tecnologia) transitano nell'elettrolita.

Al catodo avviene la ricombinazione dell'elettrone con gli ioni per formare solitamente acqua, la differenza tra l'energia di reazione (esotermica) e l'energia elettrica genera una certa quantità di calore alla temperatura operativa. Per tenere costante il funzionamento della cella bisogna asportare questo calore che può essere sfruttato in assetto cogenerativo.

Ogni singola cella ha un potenziale non superiore ad 1 volt, quindi si usano serie di celle usualmente con piatti bipolari, chiamate stack, per ottenere il potenziale desiderato.

Le principali classificazione tengono conto delle semireazioni che avvengono negli elettrodi come in tabella 1.1.

Tabella 1.1: Classificazione delle celle in base alle semireazione negli elettrodi

Tipo	Semireazione anodica	Semireazione catodica	Elettrolita
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	Idrossido di potassio
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Membrana polimerica
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Acido fosforico
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$	Carbonati di litio e potassio
SOFC	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^- \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^-$	Ossido di zirconio

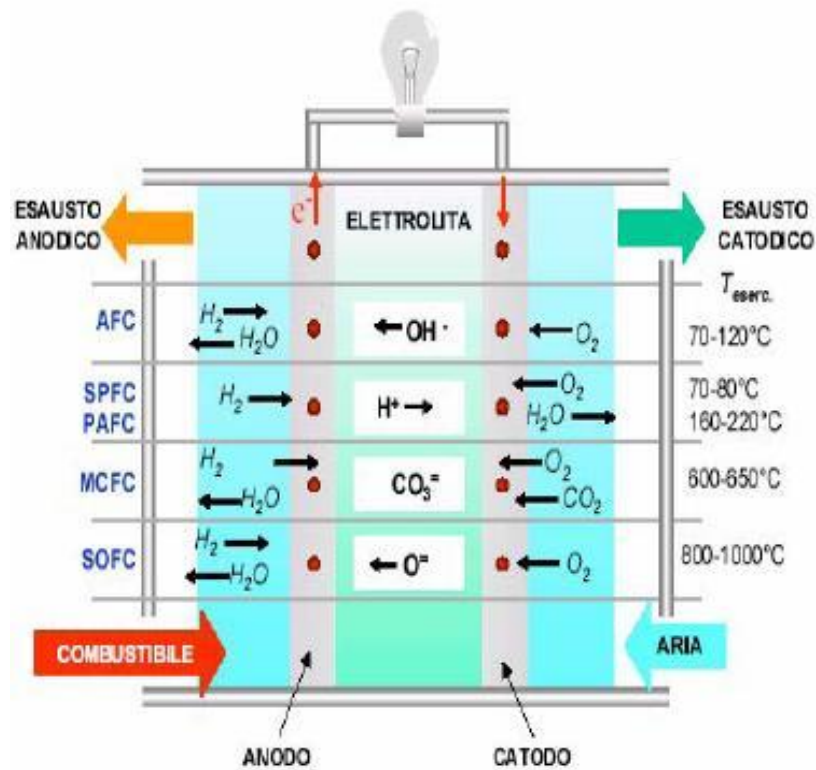


Figura 1.1: Classificazione delle celle in base alle semireazione negli elettrodi

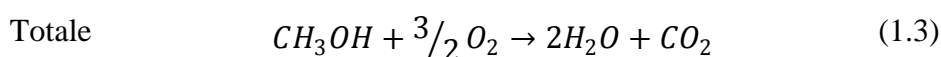
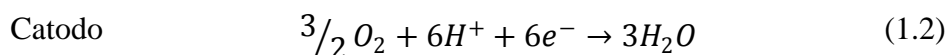
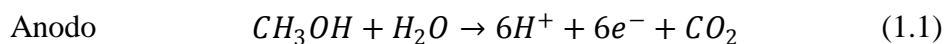
La ricerca nel settore è molto vivace perché viene considerata una tecnologia promettente per una serie di vantaggi:

- Impatto ambientale nullo: non emette ne ossidi di zolfo (SO_x) ne ossidi d'azoto (NO_x) e non c'è produzione di particolato;
- Elevato rendimento elettrico: non passando da una combustione termica non si è penalizzati dai limiti del ciclo di Carnot, questo permette alti rendimenti per un ampio range di situazioni operative. L'alta efficienza si mantiene anche per potenze molto piccole;
- Possibili applicazioni cogenerative: quasi tutte le tipologie di celle producono calore nelle loro reazioni, questa può essere sfruttata in assetti cogenerativi;
- Flessibilità di esercizio: riesce a variare il suo carico molto rapidamente, questo in applicazioni future può essere sfruttato per coprire i picchi di richiesta;
- Elevata modularità: può essere variata la taglia dell'impianto senza avere grandi conseguenze sui rendimenti;
- Basse emissioni sonore: le emissioni sonore sono solitamente sotto i 45 dB.

1.1.1 Celle a metanolo diretto (DMFC)

Le celle che andremo ad analizzare in questa trattazione sono le celle a combustibile con alimentazione diretta al metanolo o DMFC con una membrana polimerica e elettrodi a base di palladio.

Le semireazioni che avvengono al suo interno sono:



I vantaggi di questa tipologia sono:

- Utilizza un combustibile liquido: quindi stoccabile e maneggiabile senza molti problemi, il quale viene facilmente prodotto da biomasse o reforming.
- Temperatura non elevata: lavora intorno ai 60-120 °C quindi non ha bisogno di forni o strutture isolanti complicate ed è possibile utilizzare plastiche e gomme nei componenti.
- Reagenti già umidificati: non ha bisogno di componenti per umidificare i flussi.

Gli svantaggi, invece, sono:

- Flusso bifase: solitamente presente solo all'anodo, e questo complica molto i fenomeni in esso
- Crossover di metanolo: data la sua affinità all'acqua, il metanolo passa nell'elettrolita dall'anodo al catodo diminuendo il potenziale complessivo della cella e avendo un consumo maggiore di combustibile.
- Maggiore perdita per attivazione anodica: data dal fatto che la dissociazione del metanolo è più complessa di quella dell'idrogeno.

Le DMFC furono ideate intorno al 1990 dal Dott. Surya Prakash specialista in acidi e dal premio Nobel Dott. George A. Olah, entrambi dell'istituto di ricerca dell'università della California del sud "Loker Hydrocarbon Research Institute" in collaborazione con il Jet Propulsion Laboratory (JPL).

Solitamente queste celle sono ideali per applicazioni portatili, dove la densità di energia e potenza è più importante dell'efficienza.

1.2 Gas Diffusion Layer (GDL)

Il gas diffusion layer è un setto poroso costituito da un sottile strato di materiale a base di carbonio.

E' un componente fondamentale di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico e viene collocato, come mostrato in figura 1.2, tra distributore ed elettrodo su entrambi i lati della membrana polimerica (MEA).

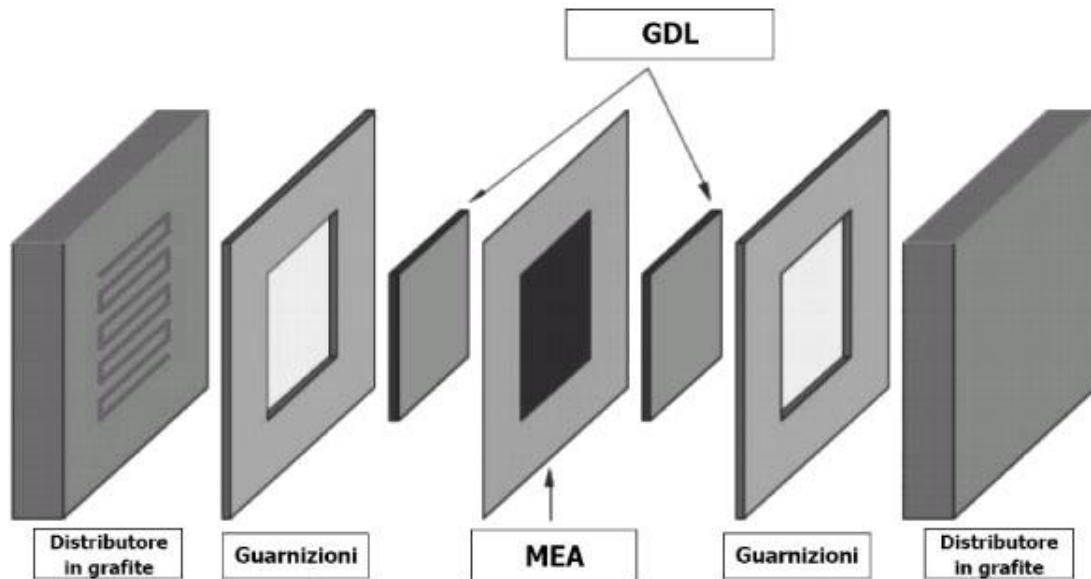


Figura 1.2 Collocazione dei GDL in una cella PEM (fonte [1])

Il GDL ha il compito di permettere una diffusione omogenea dei reagenti verso gli elettrodi e di minimizzare gli effetti del fenomeno di flooding (allagamento dell'elettrodo catodico a causa di una eccessiva condensazione dell'acqua prodotta dalla reazione catodica).

I gas diffusion layer vengono generalmente realizzati in due configurazioni principali la cui struttura è riportata in figura 1.3

- carbon fiber paper: si tratta di una struttura, caratterizzata da grande rigidità ed elevatissima conducibilità elettrica, ottenuta da un processo di sinterizzazione ad alta temperatura;
- woven carbon cloth: è un tessuto in fibra di carbonio dotato di una maggiore flessibilità rispetto al carbon fiber paper; questa struttura ha una buona conducibilità elettrica e garantisce migliori prestazioni in presenza di elevate quantità di acqua che si alimentano e si generano in celle ad alta densità di potenza.

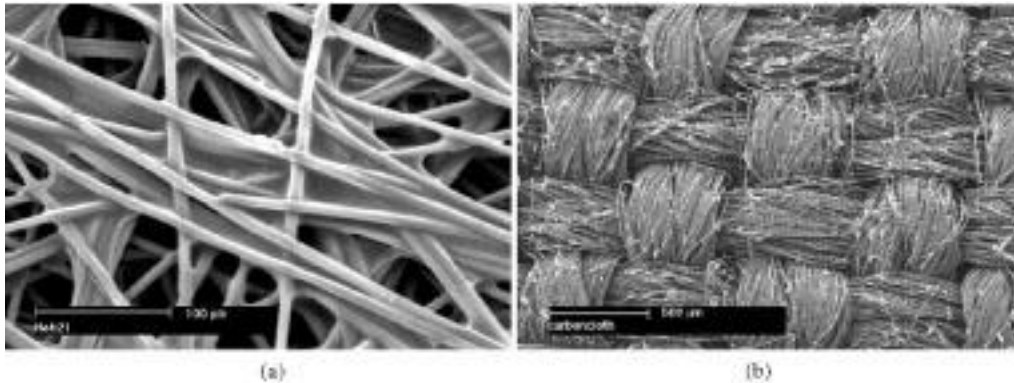


Figura 1.3 a) carbon fiber paper b) woven carbon cloth (fonte [1])

I due parametri fisici che caratterizzano la diffusività intrinseca di un GDL sono la porosità e la tortuosità.

La porosità complessiva di un gas diffusion layer viene indicata con la lettera ϵ ed ha un valore compreso tra il 60% e il 90% con diametro dei pori compreso tra 10 μm e 30 μm .

La tortuosità dei percorsi che i fluidi possono effettuare nel GDL è determinata dalla disposizione dei pori e viene espressa mediante un fattore di tortuosità τ maggiore di uno, crescente con l'aumentare della tortuosità e che può essere determinato attraverso correlazioni semiempiriche in funzione della porosità.

Queste due grandezze permettono di definire la diffusività effettiva del setto poroso

$$D_{eff} = \frac{D \cdot \epsilon}{\tau} \quad (1.4)$$

Alla struttura carboniosa del GDL viene aggiunto un materiale idrofobico, normalmente il PTFE, in quantità variabile tra il 7% e il 30% in peso [2] al fine di limitare il flooding.

La quantità di materiale idrofobico è frutto di una ottimizzazione in quanto un'eccessiva quantità di esso causa un incremento della resistenza elettrica e quindi ha conseguenze negative sulle prestazioni della cella a combustibile.

Frequentemente viene depositato sulla superficie del gas diffusion layer uno strato microporoso detto Microporous Layer o MPL, caratterizzato da una porosità compresa tra il 40% e il 60% e da diametro medio dei pori compreso tra 0,1 μm e 1 μm , molto inferiore a quello dei pori del GDL.

Anche sul Microporous Layer viene aggiunto materiale idrofobico (PTFE) in quantità variabile tra il 10% e il 32% del peso [2].

Il Microporous Layer funge da barriera fortemente idrofobica e consente di ridurre l'accumulo d'acqua presso l'elettrodo catodico, rendendo più stabili le

prestazioni della cella. La sua presenza, inoltre, migliora l'interfaccia tra GDL ed elettrodo.

La presenza di pori di ridotte dimensioni ostacola il deflusso di acqua verso il lato catodico della cella accrescendo il gradiente di concentrazione che muove l'acqua verso l'anodo, garantendo migliore idratazione alla membrana e diminuendo il rischio di flooding all'elettrodo catodico.

Tuttavia non è del tutto compreso il meccanismo per cui MPL riduce gli effetti del flooding sulle prestazioni di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico e questo argomento è oggetto di dibattito poiché non vi è concordanza di opinioni sul motivo che porta ai miglioramenti nelle prestazioni.

1.3 Modelli analitici

Una cella a combustibile è un sistema molto complesso che non si presta a facili schematizzazioni, soprattutto in relazione alle tecnologie tradizionali per la produzione di potenza elettrica, quali ad esempio turbine a vapore, turbine a gas, motori a combustione interna. Questo ha portato ad evidenziare l'importanza sempre maggiore dei modelli analitici nel settore delle "fuel cells", i primi riguardanti celle con membrana a elettrolita polimerico sono stati sviluppati a partire dal 1995 [8]. Il modello 1D di A.A. Kulikovsky [9] pubblicato nell'anno 2002 è il primo esempio di approccio analitico applicato alla descrizione di una cella a metanolo diretto.

Molteplici sono i vantaggi derivanti dallo sviluppo di un modello matematico per una cella a combustibile:

- Un modello permette di esplorare e facilitare la comprensione dei processi fisici che regolano il funzionamento della cella, soprattutto quelli che a causa di difficoltà pratiche, prima fra tutte l'inaccessibilità dei componenti critici, mal si prestano ad essere sottoposti ad una rigorosa indagine sperimentale.
- La validazione di un modello a partire da un determinato set di dati sperimentali consente l'interpolazione e l'estrapolazione dei dati stessi allo scopo di valutare condizioni di funzionamento differenti. In tal modo è possibile ottenere dei risparmi considerevoli sull'attività sperimentale, la quale generalmente implica costi elevati e tempi operativi lunghi.
- La velocità di simulazione consentita da un modello matematico permette al ricercatore di testare agevolmente delle nuove ipotesi

di funzionamento e di sottoporre ad un giudizio critico quelle precedentemente assunte.

- Un modello può costituire un valido supporto sia nell'attività sperimentale, suggerendo gli obiettivi di indagine su cui è conveniente concentrare gli sforzi, sia nella realizzazione di nuovi apparati e nell'ottimizzazione di quelli esistenti, suggerendo quali siano i parametri geometrici, chimici o fisici sui quali è necessario intervenire per ottenere le prestazioni desiderate.

All'interno di questo lavoro si cercherà, anche, di ampliare e ottimizzare un modello già sviluppato, in linguaggio MATLAB®, dall'ing. Andrea Casalegno riguardante una schematizzazione delle celle a metanolo riassunta negli articoli [4], [5] e [6].

Questo modello matematico è una schematizzazione (1D+1D), basata sulla risoluzione di un sistema di equazioni, che viene calibrato con i dati sperimentali e cerca di riprodurre il funzionamento di una DMFC nelle sue condizioni di funzionamento tipiche.

La procedura stima i parametri in ogni infinitesimo della sua lunghezza e valuta gli andamenti dei valori all'interno di questo intervallo.

Nel capitolo 4 si parlerà approfonditamente del modello preso in esame.

Capitolo 2

Modello del GDL

Nel presente capitolo viene descritto nel dettaglio il modello sviluppato per simulare il funzionamento del gas diffusion layer. La trattazione inizia con la presentazione degli obiettivi e dell'analisi del problema per poi descrivere le equazioni e la struttura del modello.

2.1 Obiettivo del modello

All'interno di una DMFC sono presenti diversi flussi di massa prodotti da reazioni o fenomeni di varia natura e determinati da differenti meccanismi (come diffusione, convezione, permeazione, elettro-osmosi), che interagiscono tra di loro influenzando, talvolta negativamente, le prestazioni.

I flussi di massa di maggiore importanza per le DMFC sono:

- la permeazione del metanolo attraverso la membrana polimerica, cosiddetto fenomeno di *cross-over*, che prima di tutto provoca un notevole spreco di combustibile e in secondo luogo determina un abbassamento del potenziale catodico che in letteratura va sotto il nome di mixed-potential;
- il *bilancio d'acqua* che deve garantire un'adeguata idratazione della membrana polimerica, necessaria per avere un'elevata conduttività protonica, evitando però un'eccessiva presenza d'acqua che potrebbe portare all'allagamento (flooding) delle porosità dei gas diffusion layer e dell'elettrodo al catodo, ostacolando quindi il trasporto dell'ossigeno e causando una forte riduzione delle prestazioni.

Questo lavoro si focalizza principalmente nello studio del trasporto d'acqua e delle sue conseguenze all'interno di una DMFC, per questo si è iniziato ad indagare il GDL che ha un ruolo fondamentale nella regolazione del fenomeno da studiare.

L'importanza del GDL, nel trasporto d'acqua, è data dalle sue proprietà idrofobiche che limitano la permeazione della fase liquida.

Per analizzare in modo più approfondito questo componente, è stato creato un modello analitico che idealizza il comportamento di un gas diffusion layer con una schematizzazione rappresentativa dei fenomeni e delle interazioni al suo interno.

Una successiva validazione del modello con i dati sperimentali ha permesso di ampliare la comprensione del trasporto di materia attraverso i GDL, verificando la validità delle ipotesi fatte.

Il modello, inoltre, permetterà di valutare i profili di diverse grandezze in tutto il dominio evidenziandone le particolarità.

Gli aspetti più interessanti analizzati sono:

- La diffusione in fase gas del GDL nelle varie condizioni operative;
- La variazione delle caratteristiche dei setti porosi utilizzati;

- La verifica dell'esistenza del fenomeno di allagamento (flooding) e l'analisi della sua influenza sulle prestazioni;

Un ulteriore obiettivo del modello GDL è quello di ottenere informazioni utili per implementare una descrizione più accurata del trasporto d'acqua all'interno del modello complessivo di una DMFC (vedi cap. 4).

2.1.1 Impianto sperimentale di riferimento

Per ottenere indicazioni su come introdurre una descrizione efficace del GDL in un modello complesso di DMFC si è scelto di sviluppare e validare preliminarmente un modello che riproduca in modo semplificato quanto avviene nell'impianto sperimentale ideato dall'Ing. F.Bresciani [7] nel laboratorio M.R.T. Celle a Combustibile.

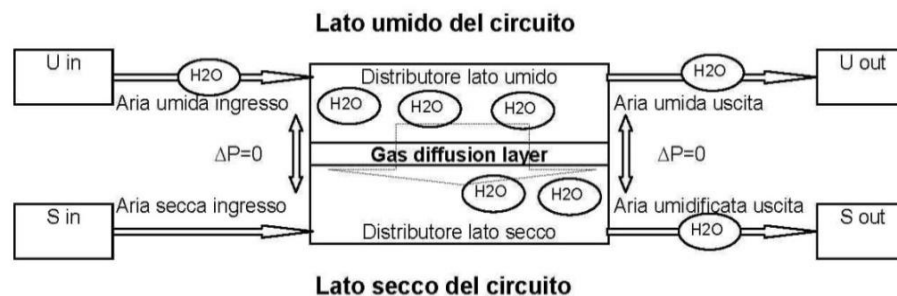


Figura 2.1 Schema semplificato dell'impianto

L'impianto, descritto in maniera semplificata in figura 2.1, è costituito da due circuiti simmetrici messi in comunicazione attraverso il setto poroso, i due flussi lambiscono il GDL parallelamente ad esso, scorrendo attraverso dei distributori a serpentina. E' opportuno definire, quindi, il lato umido dell'impianto come il circuito nel quale viene alimentata aria umidificata ed il lato secco dell'impianto come il circuito nel quale viene alimentata solamente aria secca.

L'obiettivo della progettazione dell'impianto è quello di consentire la misurazione del flusso d'acqua che attraversa il GDL per diffusione, svincolandola dall'inserimento in una cella a combustibile completa.

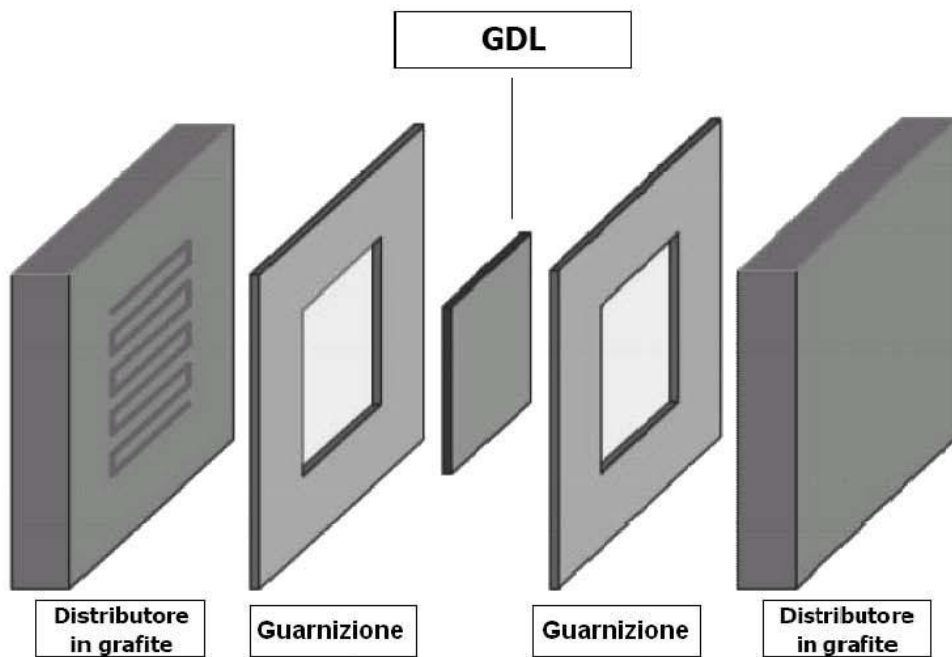


Figura 2.2: Assemblaggio utilizzato nella sperimentazione

Nella campagna sperimentale si è cercato di utilizzare condizioni operative più prossime possibili a quelle in cui il GDL si trova a lavorare all'interno di una cella a combustibile DMFC.

Le prove considerate sono state effettuate principalmente con due tipologie di GDL:

- GDL2: composto da un “carbon fiber paper”;
- GDL1: formato da un setto poroso simile al GDL2, ma in cui è stato aggiunto un sottile strato microporoso (microporous layer) sulla superficie esposta al flusso umidificato.

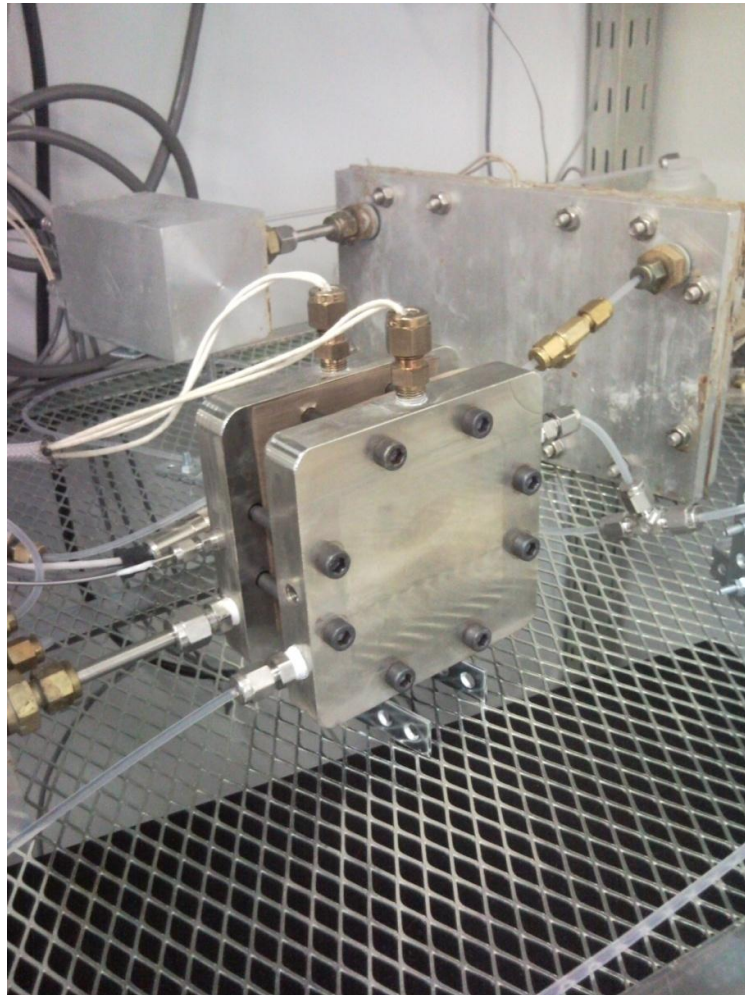


Figura 2.3 Foto della struttura che contiene il GDL nell'impianto sperimentale

2.2 Considerazioni preliminari sul trasporto di massa nel GDL

Tramite un'attenta analisi degli articoli riguardanti l'argomento ([7] e [11]) e il supporto dell'analisi sperimentale svolta nel Laboratorio M.R.T. Cella a Combustibile è stato realizzato uno studio teorico per individuare i principali meccanismi di trasporto che avvengono nei GDL.

Per semplificare il problema si è deciso di occuparsi del solo trasporto d'acqua. Si è dedotto che il fenomeno principale da analizzare in questo componente è la diffusione, che solitamente, in queste condizioni, è descritta dalla legge di Fick:

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{Diff}{S_{GDL}} \cdot \Delta C_{H_2O} = \frac{Diff}{S_{GDL}} \cdot (C_{H_2O}^u - C_{H_2O}^s) \quad (2.1)$$

dove il flusso di massa per unità di superficie è dato dalla diffusività, divisa per lo spessore del setto poroso e moltiplicata per il gradiente di concentrazione.

Il termine q è il fattore di forma che viene determinato da rapporti tra parametri fisici come superfici e volumi in cui avvengono gli scambi, nelle nostre condizioni q è sempre uguale a 2.

ΔC_{H_2O} è valutato tra la corrente con concentrazione maggiore, detta umida, e la corrente con concentrazione minore, detta secca.

In alcune condizioni sperimentali la corrente umida si trova ad una concentrazione superiore a quella di saturazione, per cui l'acqua è presente sia nella fase liquida che in quella gassosa.

La presenza del setto poroso, che ricordiamo avere proprietà molto idrofobiche, ostacola notevolmente il passaggio del liquido presente, agevolando la sola diffusione dell'acqua in fase gassosa.

Questo effetto implica che se l'acqua non è presente in concentrazione troppo elevata, il passaggio di massa avviene esclusivamente per via gassosa.

Nel gradiente che guida la diffusione non bisogna quindi considerare la concentrazione totale ma quella di saturazione, la massima concentrazione di una sostanza in fase gas.

Applicando questo concetto alla 2.1 si avrà la sostituzione del termine:

$$C_{H_2O}^u \rightarrow \hat{C}_{H_2O}^u = \min(C_{H_2O}^u, C_{H_2O}^{sat})$$

Questo ha un'implicazione molto forte sul fenomeno, perché nei casi in cui è presente la fase liquida, limita il gradiente di concentrazione riducendo il flusso di massa.

L'aspetto che rimane da comprendere è se il liquido, che ora non viene più considerato nella diffusione, abbia comunque qualche effetto sul fenomeno.

Per valutare la presenza, o meno, di acqua in fase liquida si è scelto di introdurre un nuovo parametro:

$$FC = \frac{C_{H_2O}^u}{C_{H_2O}^{sat}} \quad (2.2)$$

Se $FC > 1$ abbiamo la presenza di liquido e denominiamo questa situazione come allagata (flooding), se $FC < 1$ abbiamo solo la presenza di gas e saremo in presenza di una situazione non allagata (no flooding).

Alcuni articoli [] ipotizzano che la condensa liquida possa ostruire i pori del GDL riducendo la diffusività efficace.

Per prevedere questo o altri possibili effetti negativi fino ad ora non indagati, si è pensato di schematizzare la diffusività globale del GDL dandogli il seguente andamento:

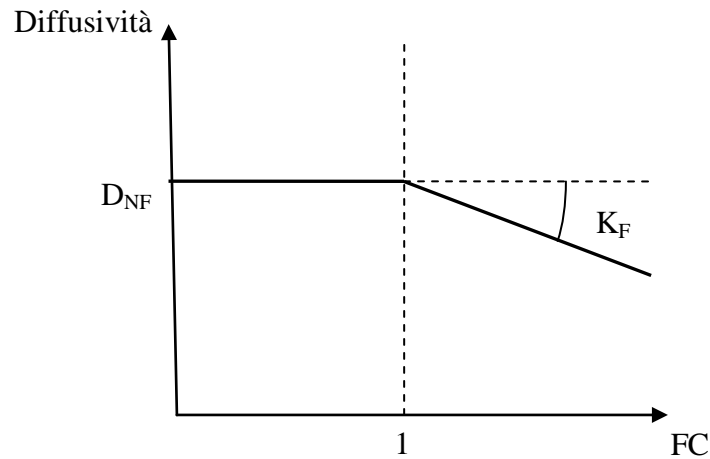


Figura 2.4 Andamento della diffusività globale del GDL

Nella zona non allagata, come possiamo osservare dalla figura 2.4, il valore rimane costante (D_{NF}) mentre nella zona in flooding abbiamo una variazione proporzionale con la quantità di liquido presente (K_F).

L'evidenza sperimentale dimostra che se ci dovesse essere una variazione dopo il punto $FC=1$ essa sarà negativa.

La teoria non assicura la linearità dell'andamento della diffusività nella parte allagata per questo si è scelto di inserire un esponente (E_F) per verificare il grado di dipendenza del fenomeno.

Per tanto nel modello sono state inserite le seguenti equazioni, in presenza di allagamento ($C_{H_2O}^u > C_{H_2O}^{sat}$):

$$D = D_{NF} - (C_{H_2O}^u - C_{H_2O}^{sat})^{E_F} \cdot K_F \quad (2.3)$$

e nel caso non allagato:

$$D = D_{NF} \quad (2.4)$$

2.3 Il modello

2.3.1 Introduzione

Per applicare e verificare gli assunti fin qui descritti, si è analizzato attentamente il repertorio di modelli presenti nella letteratura e si è deciso di utilizzare una schematizzazione 1D+1D.

Questa ci permette di considerare sia la direzione trasversale al GDL, secondo cui avviene la diffusione, sia la direzione lungo la canalina.

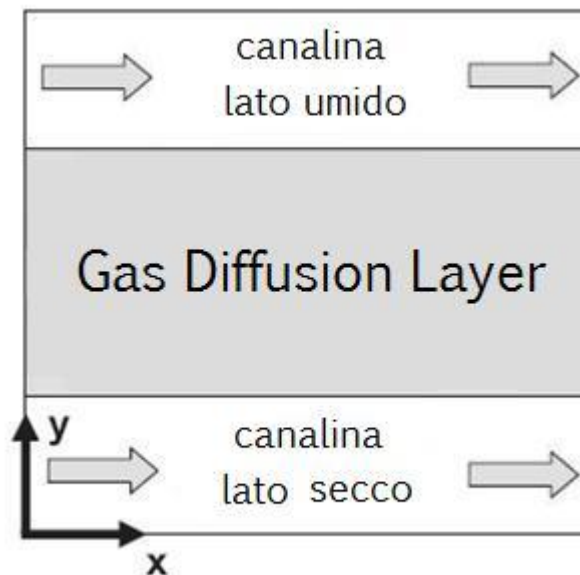


Figura 2.5 Schema 1D+1D di un GDL

Altre schematizzazioni, come la 1D, avrebbero semplificato troppo il problema fornendo dei risultati con un dettaglio non adeguati alle nostre esigenze, mentre modelli più complicati come il 2D, avrebbero comportato inutili complessità algoritmiche, come, ad esempio, l'implementazione di fenomenologie bidimensionali poco rilevanti nella nostra indagine.

Il presente modello fa riferimento, in alcune parti e per alcune argomentazioni, a modelli precedenti descritti nei [4][5][6], pertanto le assunzioni fatte in essi possono essere ritenute buone:

- La fluidodinamica nei canali può essere schematizzata in un flusso a pistoni (plug flow), condizione determinante per scrivere le equazioni di continuità relative al flusso nelle canaline. Esso implica

la miscelazione completa nella sezione trasversale e un moto laminare perfetto, nel quale quindi il moto avviene secondo filetti fluidi paralleli e senza miscelamento con quelli contigui;

- Si trascurano gli effetti dovuti alla curvatura delle canaline ipotizzandole rettilinee, in questo modo gli effetti locali vengono distribuiti omogeneamente in tutta la lunghezza che viene valutata in modo tale da coprire tutta la superficie del GDL con un fattore di forma pari a 2:

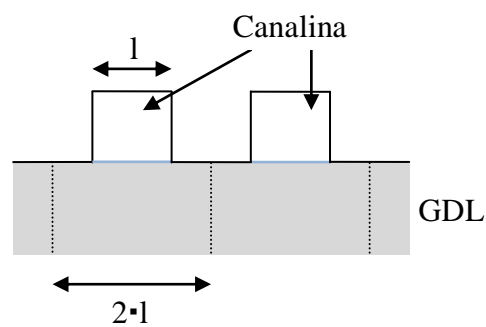


Figura 2.6 Sezione perpendicolare alla canalina

$$Lunghezza = \frac{Area_{GDL}}{2 \cdot larghezza} \quad (2.5)$$

- La canalina viene imposta di sezione rettangolare 3mmx1mm per cercare di riprodurre lo schema di serpentina più utilizzato nel Laboratorio M.R.T. Celle a Combustibile, cioè una tripla serpentina quadrata di diametro 1mmx1mm;

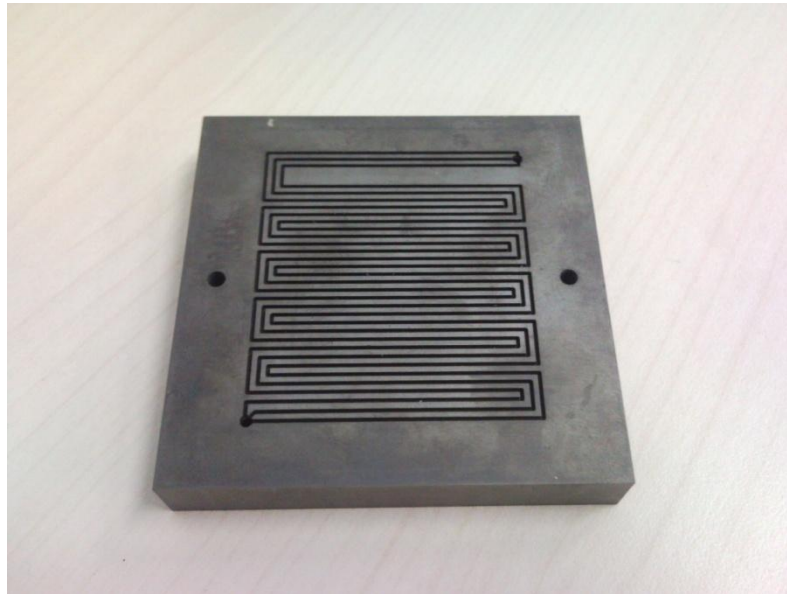


Figura 2.7 Foto del distributore a tripla serpentina

- Si assume che la cella sia completamente isoterma per semplificare notevolmente la modellistica;
- Non si considerano gli effetti 2D e 3D, viene solo considerato il trasporto di tipo convettivo nei canali e solo lungo l'asse x , mentre il trasporto di natura diffusiva si assume che avvenga lungo l'asse y ;
- Le proprietà del GDL sono ipotizzate omogenee, considerando ragionevolmente che in media le eterogeneità locali si annullino;
- Il sistema è in stato stazionario;
- Gas, liquidi e miscele vengono trattati come specie ideali;
- Non ci sono perdite di massa o trafileamenti di nessun genere;
- L'aria è una miscela gassosa uniforme e standard, questo perché nel GDL i vari componenti di cui è formata non reagiscono e quindi si può considerarla una miscela unica;
- La fase gas è costituita solamente da aria e vapore acqueo;
- Abbiamo una pressione identica sia nel lato secco che nel lato umido per ogni dx.

-
- Il fenomeno di evaporazione è considerato istantaneo, per le piccole variazioni di concentrazione che analizziamo, in modo tale che la concentrazione della fase gas sia sempre pari a $C_{H_2O}^{sat}$ finché c'è presenza di liquido.

Si è scelto MATLAB® come programma di implementazione, le particolarità del codice di programmazione sono descritte nell'Appendice A.

2.3.2 Descrizione del sistema di equazioni

Tramite l'analisi preliminare dei modelli già presenti in letteratura e l'esperienza maturata nel corso delle campagne sperimentali si è deciso di creare un modello analitico basandolo su un sistema algebrico-differenziale di sette equazioni.

Le variabili scelte per il sistema sono:

- 1) v^s [m/s]: velocità del flusso lato secco
- 2) v^u [m/s]: velocità del flusso lato umido
- 3) $C_{h_2o}^s$ [mol/m^3]: concentrazione molare media dell'acqua lato secco
- 4) $C_{h_2o}^u$ [mol/m^3]: concentrazione molare media dell'acqua lato umido
- 5) C_{air}^s [mol/m^3]: concentrazione molare media dell'aria lato secco
- 6) C_{air}^u [mol/m^3]: concentrazione molare media dell'aria lato umido
- 7) P_x [Pa]: pressione locale

Le prime due equazioni implementano la diffusione, descritta in dettaglio nel paragrafo precedente, e quindi descrivono il flusso d'acqua che avviene nelle canaline. La prima equazione descrive il flusso entrante nella canalina del lato secco, la seconda il flusso uscente dalla canalina del lato umido. La loro simmetria impone il bilancio dell'acqua all'interno del sistema, ovvero, per l'ipotesi enunciata che non ci sono perdite nel sistema, tanta acqua lascia una canalina tanta ne entra nell'altra.

Teoricamente andrebbe considerato un fattore di forma pari a 2 per la conformazione del distributore di flusso, ma si è osservato che tra la canalina dell'umido e la canalina del secco si crea una via preferenziale che riduce il volume utilizzato di circa la metà. Questo accade per la simmetria dell'impianto, come raffigurato nella 2.7, che crea zone attive e zone inattive annullando il fattore di forma citato precedentemente.

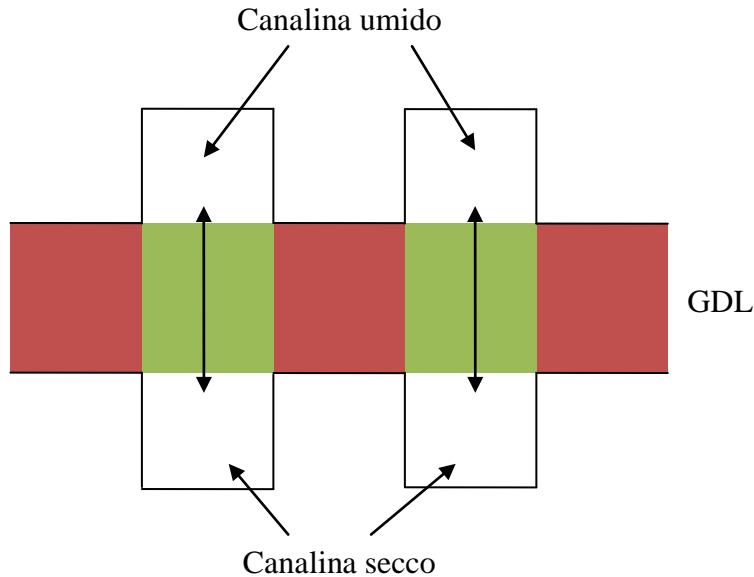


Figura 2.8 Vie preferenziale attraverso il GDL

$$1) \quad \frac{\partial(v^s \cdot C_{H_2O}^s)}{\partial x} = \frac{D}{h \cdot s} \cdot (\hat{C}_{H_2O}^u - C_{H_2O}^s) \quad (2.6)$$

$$2) \quad \frac{\partial(v^u \cdot C_{H_2O}^u)}{\partial x} = -\frac{D}{h \cdot s} \cdot (\hat{C}_{H_2O}^u - C_{H_2O}^s) \quad (2.7)$$

La terza equazione impone la conservazione dell'aria nel sistema complessivo:

$$3) \quad \frac{\partial(v^u \cdot C_{air}^u)}{\partial x} + \frac{\partial(v^s \cdot C_{air}^s)}{\partial x} = 0 \quad (2.8)$$

Nella quarta equazione il flusso molare nella canalina umida viene mantenuto costante poichè si tratta di diffusione binaria il flusso molare netto attraverso il GDL è nullo:

$$4) \quad \frac{\partial(v^u \cdot C_{H_2O}^u)}{\partial x} + \frac{\partial(v^u \cdot C_{air}^u)}{\partial x} = 0 \quad (2.9)$$

Queste prime quattro equazioni ci permettono, quindi, di ottenere la conservazione del flusso anche nella canalina secca.

Ne consegue che per ogni mole d'acqua che transita da una canalina all'altra ci sarà una mole d'aria che si sposta nel verso opposto ribilanciando le portate nelle canaline.

La quinta e la sesta equazione si utilizzano per vincolare il rapporto tra la concentrazione di vapore e quella d'aria nelle due canaline applicando la legge di Dalton per i gas ideali:

$$P = \sum p_i = \frac{R \cdot T}{V} \sum n_i = \frac{R \cdot T}{\sum C_i} \quad (2.10)$$

dove la pressione totale è data dalla sommatoria delle pressioni parziali, che a sua volta è data dalla data dalla sommatoria delle moli di ciascun gas n_i moltiplicato un termine dipendente dalle condizioni temperatura e volume.

Nel modello, però, abbiamo a disposizione, come variabile, le concentrazioni C_i che sono anche definite come $\frac{V}{n_i}$.

Ne derivano quindi le seguenti equazioni:

$$5) \quad C_{H_2O}^s + C_{air}^s = \frac{P_x}{R \cdot T_c} \quad (2.11)$$

$$6) \quad \hat{C}_{H_2O}^u + C_{air}^u = \frac{P_x}{R \cdot T_c} \quad (2.12)$$

Infine viene inserita l'equazione che descrive l'andamento della pressione nel GDL, come descritto nel paragrafo precedente, in cui si impone che le perdite di carico siano distribuite omogeneamente in tutto il dominio:

$$7) \quad \frac{\partial P_x}{\partial x} = -\frac{(P_{in} - P_{out})}{L} \quad (2.13)$$

Riassumendo le sette equazioni, utilizzate nel sistema, sono la (2.6), (2.7), (2.8), (2.9), (2.11), (2.12) e (2.13).

Le funzioni e le tecniche specifiche, utilizzate per risolvere il sistema nel linguaggio MATLAB®, verranno presentate nell'Appendice A.

Capitolo 3

Validazione del modello del GDL

Nel presente capitolo si illustra il metodo che è stato utilizzato per validare il modello analitico del GDL e si espongono i risultati ottenuti.

La campagna sperimentale svolta presso il Laboratorio MRT Celle a Combustibile ha fornito numerosi dati che sono stati utilizzati sia per la calibrazione che la validazione del modello. In seguito tali valori sono stati confrontati con quelli presenti in letteratura ed è stata valutata l'accuratezza nel riprodurre i dati sperimentali.

3.1 Confronto con i dati sperimentali

Il modello matematico prevede come parametri di ingresso alcune grandezze che non sono oggetto di misurazione diretta nell'impianto sperimentale ed è stato quindi necessario sviluppare alcune procedure di rielaborazione dei dati sperimentali.

Questi sono caratterizzati da una incertezza di misura che determina un errore nella verifica della conservazione della massa, non presente nei risultati della simulazione. E' stato pertanto necessario elaborare una metodologia per consentire un adeguato confronto fra i dati sperimentali e le simulazioni del modello.

3.1.1 By-pass iniziale

Durante l'analisi dei dati sperimentali è stata riscontrata una minor portata massica del lato secco rispetto a quella prevista dalla teoria delle fenomeni considerati e, parallelamente, un eccesso di portata massica nel lato umido. Si ritiene che questo fenomeno possa essere causato da un by-pass d'aria, permeazione attraverso il GDL, che si verifica dal lato secco al lato umido. Malgrado la minimizzazione di ΔP , tra flusso umido e flusso secco, effettuata nell'impianto sperimentale a monte e a valle della struttura che contiene il GDL, vi è un tratto di condotto tra il punto di misura delle pressioni e l'inizio del GDL caratterizzato da perdite di carico differenti nei flussi a causa delle diverse velocità e densità, come evidenziato da:

$$\Delta P (\text{perdita di carico distribuita}) = \frac{1}{2} \cdot f \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \cdot v^2 \quad (3.1)$$

$$\Delta P (\text{perdita di carico concentrate}) = \frac{1}{2} \cdot \xi \cdot \rho \cdot v^2 \quad (3.2)$$

Si consideri che i due condotti sono simmetrici, pertanto le caratteristiche geometriche L , D e f sono analoghe, queste perdite di carico creano un gradiente di pressione che innesca il fenomeno di permeazione citato.

Le perdite di carico aumentano con l'incremento della densità ρ e della velocità v che variano localmente nei condotti; risulta pertanto complesso valutare accuratamente i profili di pressione. Per capire l'entità di questo meccanismo, sono stati riportati in un grafico i bilanci di massa ($\dot{m}_{\text{out}} / \dot{m}_{\text{in}}$) rispetto al FC per il GDL1:

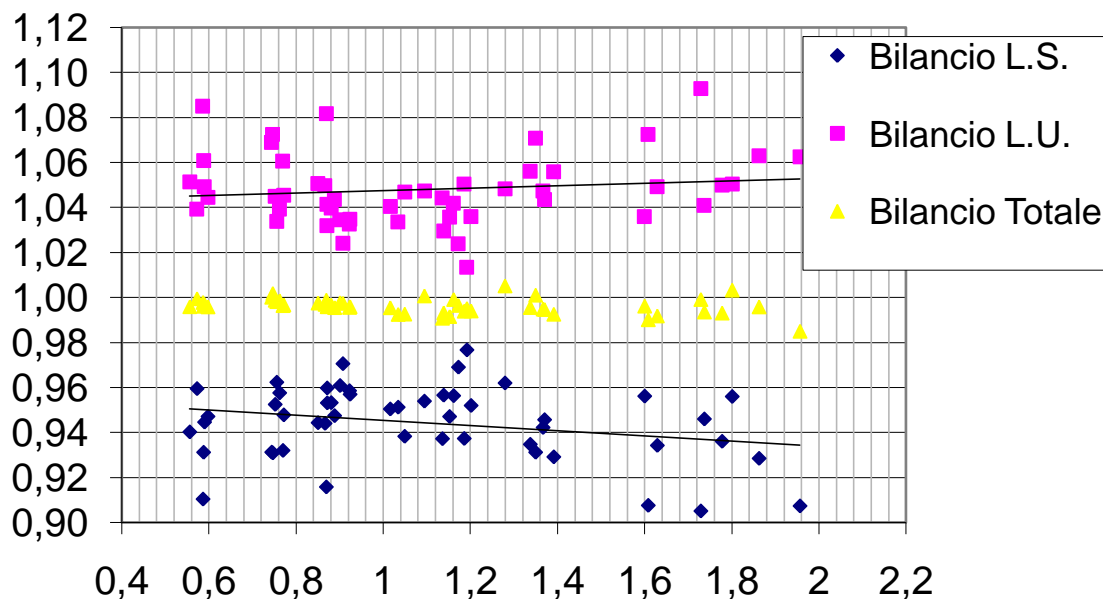


Figura 3.1 Bilancio di massa lato umido, secco e totale rispetto FC nel GDL1

Per ovviare a questa alterazione si è deciso di imporre all'ingresso della cella un flusso istantaneo di aria, dalla canalina del secco alla canalina dell'umido, di una frazione del flusso totale pari allo squilibrio misurato sperimentalmente nelle stesse condizioni.

3.1.2 Incertezza di misura

I risultati sperimentali sono caratterizzati da un'incertezza di misura causata da strumentazioni e rielaborazioni dei dati che nella sperimentazione stessa è stata stimata di circa il $6\% + 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$ [7].

Essa ha una forte implicazione nella validazione del nostro modello perché caratterizza i dati che si andranno a utilizzare e limita la precisione delle simulazioni del modello.

3.2 Calibrazione

Per calibrare il modello si è deciso di applicare un processo di regressione lineare in modo da ricavare una diffusività totale che riproduca accuratamente i dati sperimentali.

Questi risultati poi sono stati confrontati con quelli presenti in letteratura per verificarne la validità.

Dopo un'attenta analisi si è deciso di dividere la procedura di fitting nelle due principali casistiche, separando i dati con presenza di allagamento da quelli non allagati.

Questo ha portato ad ottimizzare la ricerca in modo tale che non siano presenti interferenze i cui effetti sarebbero stati difficili da interpretare.

Nel processo iterativo è stato minimizzato l'errore nel riprodurre i valori sperimentali del flusso d'acqua che passa tra il lato umido e quello secco, parametro fondamentale nell'analisi che si vuole svolgere.

Il flusso d'acqua, per ridurre gli errori di stima, è stato calcolato a partire dalla stessa grandezza sia con valori sperimentali che nei risultati del modello:

$$\dot{N}_{H_2O} = (v^{u_{out}} \cdot C_{H_2O}^{u_{out}} - v^{s_{out}} \cdot C_{H_2O}^{s_{out}}) \cdot h \cdot l \quad (3.3)$$

Il set di dati utilizzati per calibrare il modello è lo stesso che è stato utilizzato per validarlo, questo perché lo scopo del lavoro è quello di comprendere al meglio i meccanismi che avvengono nel GDL e non quello di prevederli.

3.2.1 No flooding

Nella condizione di non allagamento il parametro principale di fitting è la diffusività efficace nel GDL (D_{NF}), valore che dipende dalle proprietà dei setti porosi (come descritto nel paragrafo 1.2) e che quindi sarà differente a seconda del GDL analizzato.

In letteratura questo parametro, come nei casi presi in esame, viene considerato costante per variazioni piccole di temperatura, la cui dipendenza, quindi, è stata trascurata nel nostro modello.

I valori risultanti dalle iterazioni sono:

GDL1

$$- D_{NF}^{GDL1} = 6 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

GDL2

$$- D_{NF}^{GDL2} = 11.36 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

3.2.2 Flooding

Nelle condizioni allagate si introducono 2 nuovi parametri: la dipendenza lineare delle quantità d'acqua liquida (K_F) e il suo esponente (E_f) come visto dalla formula 2.3.

Per i ragionamenti fatti nel capitolo precedente, possiamo ipotizzare che il parametro D_{NF} rimanga costante in tutte le condizioni e quindi possiamo utilizzare gli stessi valori ricavati del caso non allagato.

Avendo un parametro in meno da stimare abbiamo una semplificazione del procedimento di fitting e un probabile aumento della sua affidabilità.

I valori ricavati sono:

GDL1

$$- K_F^{GDL1} = 3.87 \cdot 10^{-8} \frac{m^5}{mol \cdot s}$$

$$- E_F^{GDL1} = 1$$

GDL2

$$- K_F^{GDL2} = 8.46 \cdot 10^{-8} \frac{m^5}{mol \cdot s}$$

$$- E_F^{GDL2} = 0.99$$

3.3 Validazione

I valori per i setti porosi risultano essere coerenti se confrontati con altri valori sperimentali.

In letteratura sono riportate varie correlazioni per valutare la diffusività introducendo la porosità e tortuosità del mezzo.

Si riportano nella tabella 3.1, a titolo di esempio, gli intervalli in cui si collocano i valori assunti dai fattori di tortuosità e dalla diffusività effettiva, calcolati nell'articolo [11].

Tabella 3.1: Proprietà degli strati porosi considerando anche la diffusività di Knudsen

Strato	Spessore (μm)	Porosità e	Tortuosità t	K (cm/s)
GDL	275	0,6 – 0,8	1,8 – 3,3	1,6 – 4
MPL	50	0,4 – 0,6	3,3 – 6,4	5 – 14
MPL (Knudsen)	50	0,4 – 0,6	3,3 – 6,4	1 – 2,5
GDL+MPL	325	–	–	1,2 – 3
GDL+MPL (Knudsen)	325	–	–	0,6 – 1,5

Si può osservare la grande differenza tra la diffusività del GDL2 e quello del GDL1, questo scostamento quasi doppio del valore è ben spiegabile dalla presenza del MPL che varia notevolmente le sue proprietà idrofobiche e quantifica, allo stesso tempo, l'effetto della sua presenza.

Per quanto riguarda i parametri della zona allagata, si può subito osservare che valori di E_F sono in entrambi i casi prossimi o identici all'unità, questo dimostra che l'andamento decrescente della diffusività totale in presenza di allagamento ha una dipendenza lineare con la concentrazione di liquido presente.

Un aspetto importante da evidenziare è che i valori di K_F sono dello stesso ordine di grandezza per i due setti porosi considerati, confermando la coerenza del termine. Allo stesso tempo si può notare che i loro valori sono piuttosto piccoli, dell'ordine dei 10^{-8} , rispetto al 10^{-6} della D_{NF} , e questo dimostra lo scarso effetto dell'allagamento sulla diffusività totale.

3.3.1 Flusso d'acqua attraverso il GDL

Nella procedura di fitting si è minimizzato l'errore tra il flusso d'acqua valutato sperimentalmente e quello elaborato dal modello.

I due flussi possono essere rappresentati graficamente:

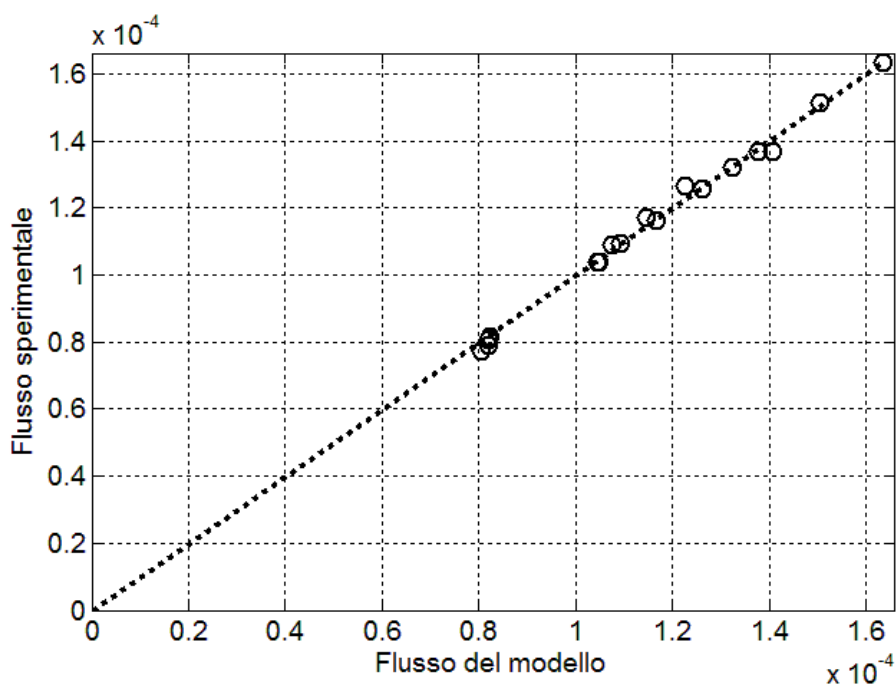


Figura 3.2 Confronto tra flusso sperimentale e flusso del modello

L'entità dello scostamento dalla bisettrice è indice dell'errore di stima del modello: il flusso è sottostimato dal modello quando il punto è sopra, è sovrastimato quando il punto è sotto.

Un'altra rappresentazione significativa, dove si vedono i trend dei flussi delle due temperature considerate, 60°C e 80°C, è quella delle portate d'acqua in funzione di FC, riportata in figura 3.3:

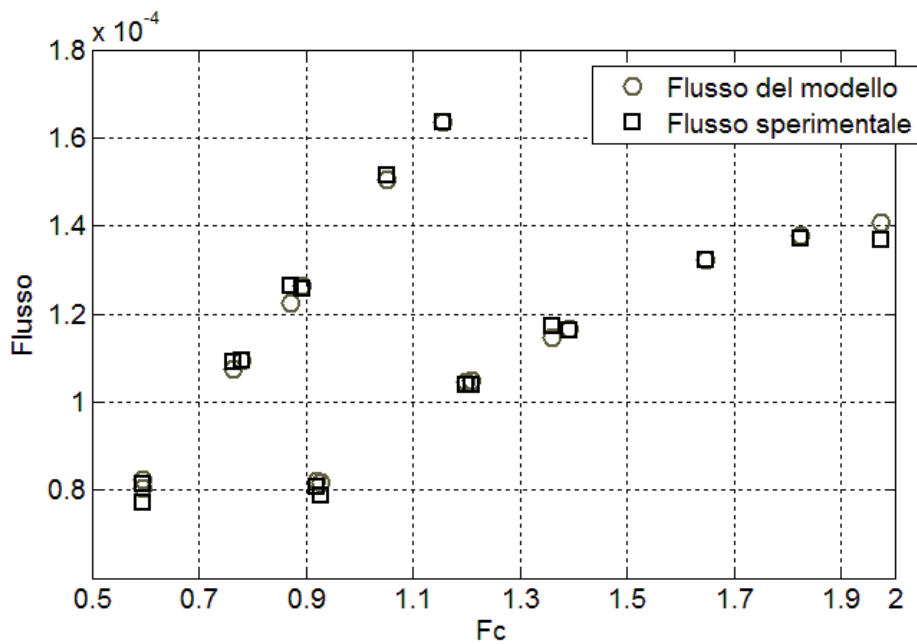


Figura 3.3 Flusso sperimentale e flusso del modello in funzione di Fc

Il flusso ad 80°C è naturalmente più elevato perché la sua concentrazione di saturazione è più elevata e, di conseguenza, è più alta anche la concentrazione assoluta dell'acqua, in fase gas, che partecipa alla diffusione.

3.3.2 Coefficiente di trasporto di massa

Per verificare la validità dei valori di diffusività ottenuti è stato eseguito un confronto con il lavoro sperimentale eseguito, in parallelo, nella tesi dell'Ing. F.Bresciani [7].

In questo lavoro sono stati analizzati i risultati sperimentali tramite modelli semplificati che si basano principalmente sulla valutazione del coefficiente di trasporto di materia $k = \frac{D}{s}$.

Questo nuovo coefficiente viene ricavato dai dati sperimentali misurati all'ingresso e all'uscita dell'impianto con la seguente equazione:

$$\dot{N} = k \cdot Area_{GDL} \cdot \Delta C_{ML} \quad (3.4)$$

Dove ΔC_{ML} è la media logaritmica delle variazioni di concentrazione in ingresso e in uscita valutate nel seguente modo:

$$\Delta C_{ML} = \frac{(C_{H_2O}^{U_{in}} - C_{H_2O}^{S_{in}}) - (C_{H_2O}^{U_{out}} - C_{H_2O}^{S_{out}})}{\log \frac{(C_{H_2O}^{U_{in}} - C_{H_2O}^{S_{in}})}{(C_{H_2O}^{U_{out}} - C_{H_2O}^{S_{out}})}} \quad (3.5)$$

Nei dati sperimentali questo è un coefficiente globale calcolato ipotizzando un profilo logaritmico di concentrazione. Nel modello sviluppato invece le grandezze sono calcolate localmente in ogni infinitesimo che si è preso in considerazione a partire solo dalle condizioni in ingresso.

In questo modo il modello riesce a valutare gli andamenti delle concentrazioni non approssimando ad un profilo logaritmico.

Questo crea uno scostamento, piuttosto minimo, tra i valori di k valutati nei due approcci differenti, figura 3.4 e 3.5.

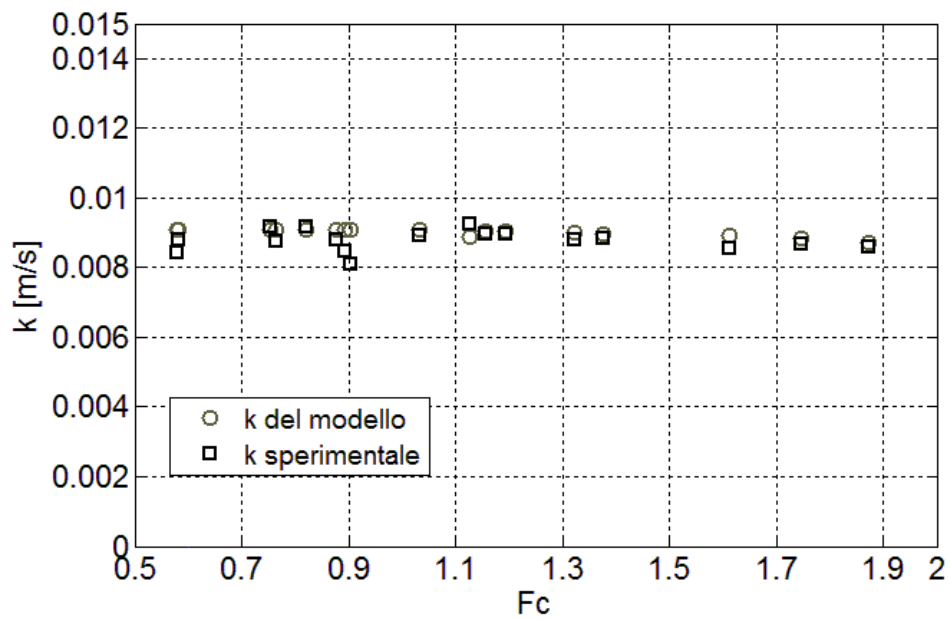


Figura 3.4 Confronto del coefficiente k nel GDL1

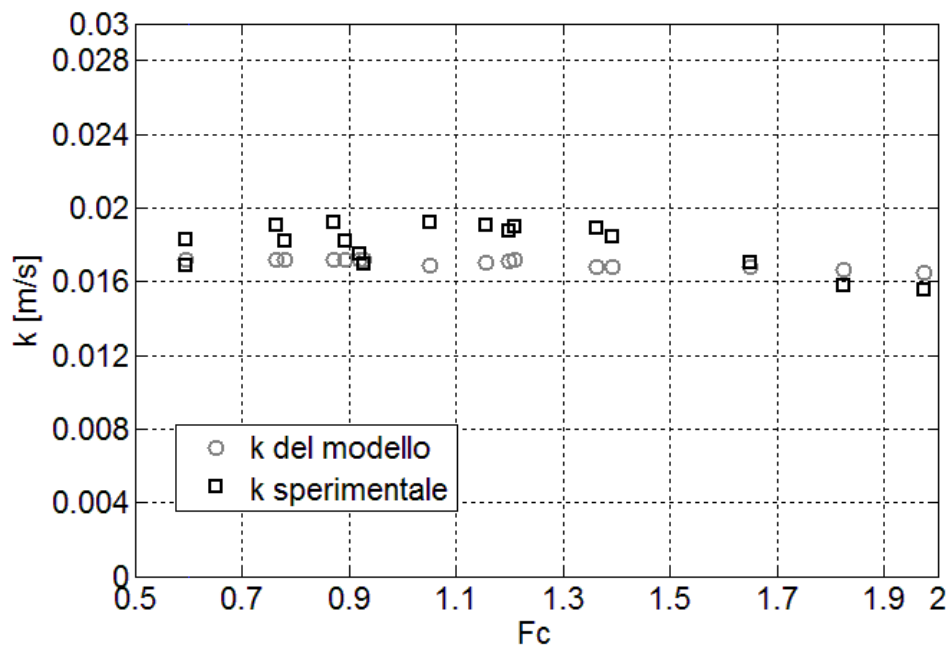


Figura 3.5 Confronto del coefficiente k nel GDL2

Si può osservare che l'andamento della k del modello (in verde), corrispondente all'andamento della diffusività descritta dalla formula 2.3 e 2.4, è praticamente lineare e dimostra che la riduzione del flusso d'acqua ad alti F_c è prevalentemente associata al limite nella concentrazione d'acqua in fase gas dovuta alla saturazione dell'aria, appare invece molto limitata l'influenza dell'ostruzione dei pori del GDL.

Si noti che le somiglianze osservata tra il modello sviluppato e il modello globale sono una ulteriore conferma dell'affidabilità delle interpretazioni proposte.

3.3.3 Analisi degli errori

Per valutare l'accuratezza del modello nel riprodurre i dati sperimentali si è analizzato lo scostamento tra questi ultimi e le simulazioni del modello.

Sono stati riportati in figura 3.6 gli scostamenti in percentuale del flusso d'acqua.

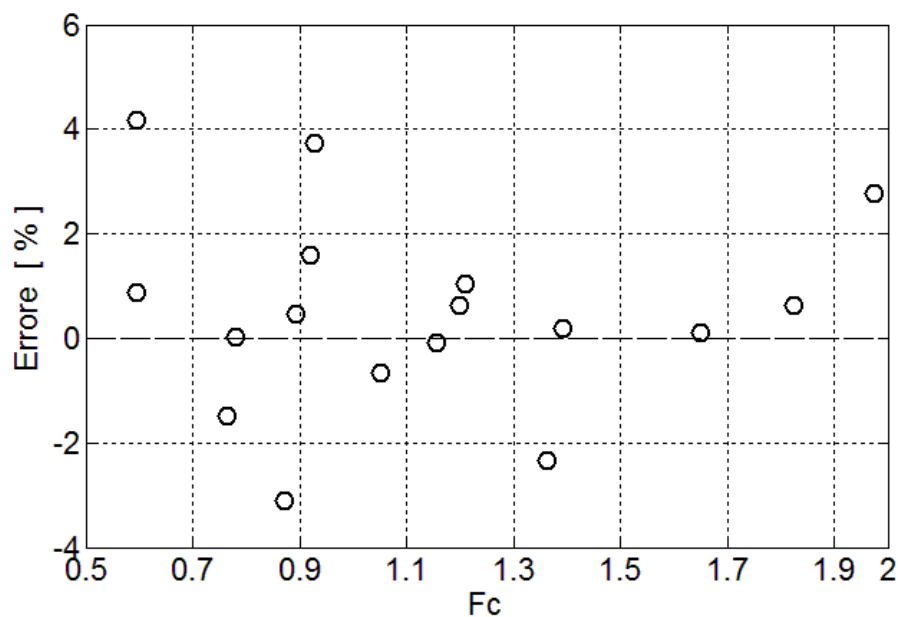


Figura 3.6 Errori dei flussi d'acqua nel GDL2

Si può osservare che l'errore massimo, in valore assoluto, è circa del 4% . Analizzando gli errori delle velocità di uscita dal lato secco e dal lato umido (fig.3.7) possiamo vedere che l'errore massimo, in valore assoluto, è dell'ordine del 2% e le stesse valutazioni per il GDL1 riportano errori simili.

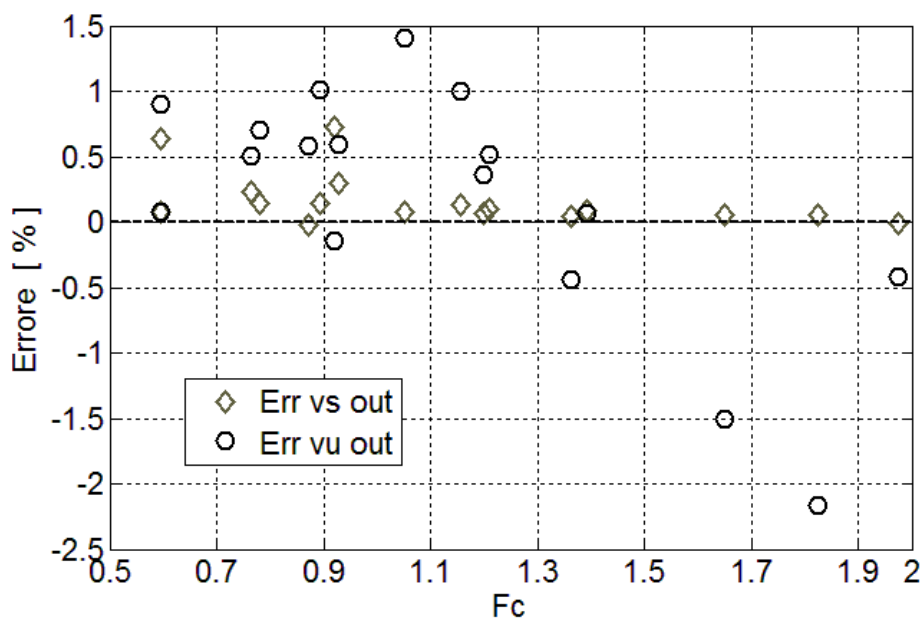


Figura 3.7 Errori delle velocità di uscita umido e secco nel GDL2

Come si può notare tutti i valori sono molto al di sotto dell'incertezza di misura stimata, pari a 7-8% per il flusso d'acqua e 3% per le velocità nel paragrafo 3.1.3 . Questo dimostra, unitamente alla coerenza dei valori di diffusività ottenuti rispetto alla letteratura, che il modello sviluppato riproduce con accuratezza i risultati sperimentali, descrivendo i principali fenomeni che determinano il trasporto d'acqua nei GDL.

3.1 Analisi delle grandezze locali

Con il modello sviluppato è possibile osservare gli andamenti locali di tutte le grandezze in esso descritte.

Riportiamo, di seguito, tre condizioni significative delle concentrazioni dell'acqua lato secco ($C_{H_2O}^s$), lato umido ($C_{H_2O}^u$) e quella della sola fase gas del lato umido ($\hat{C}_{H_2O}^u$).

$$1- FC < 1: C_{H_2O}^u = \hat{C}_{H_2O}^u < C_{H_2O}^{sat}$$

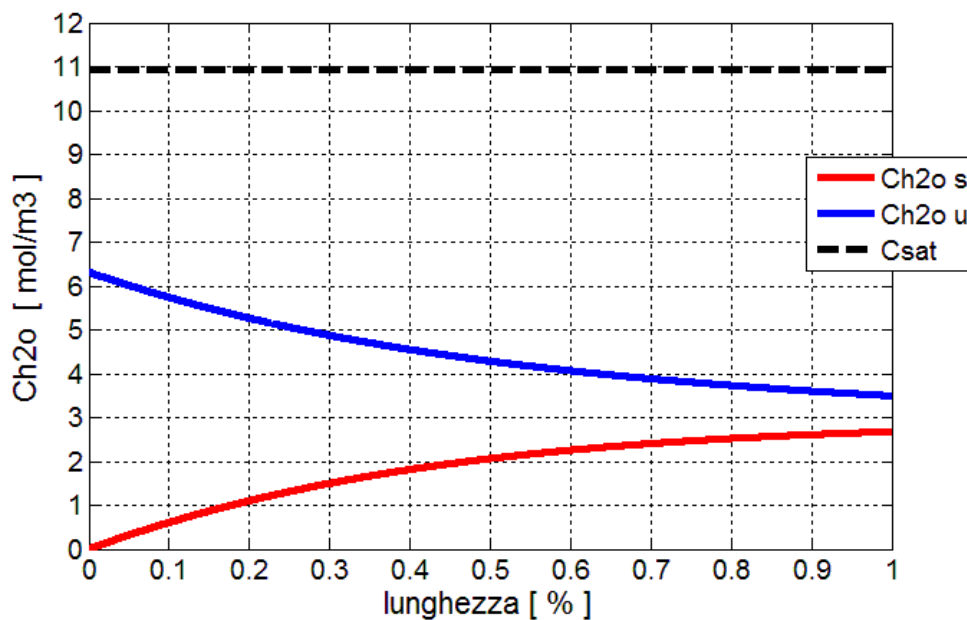


Figura 3.8 Andamento della concentrazione d'acqua nel caso $FC < 1$

$$2- FC \gg 1: C_{H_2O}^u > \hat{C}_{H_2O}^u = C_{H_2O}^{sat}$$

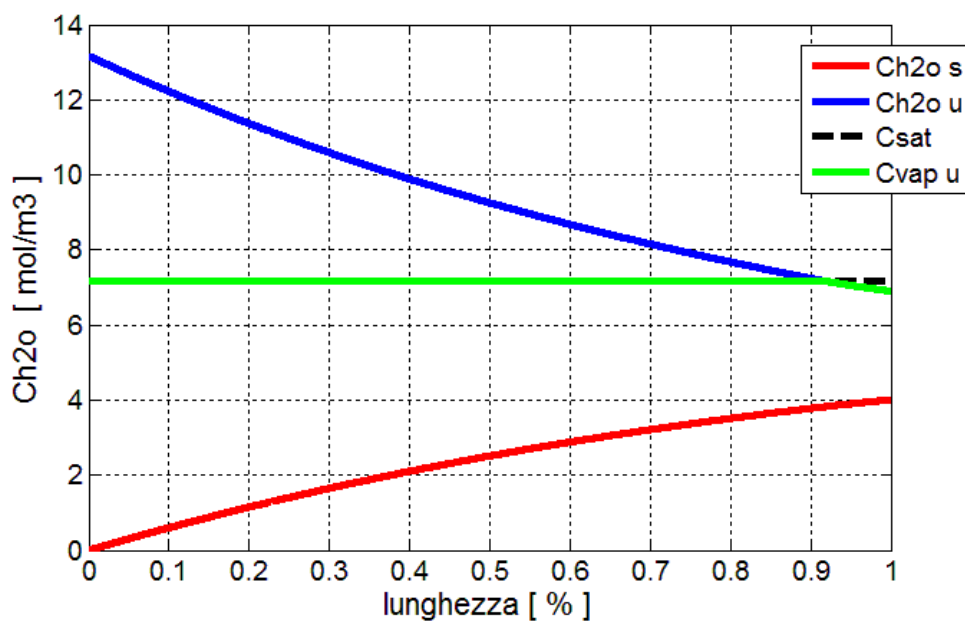


Figura 3.9 Andamento delle concentrazioni di acqua nel caso $FC \gg 1$

3- FC è leggermente superiore dell'unità: situazione intermedia rispetto alla due precedenti, dove abbiamo il passaggio della saturazione in una zona intermedia del GDL e quindi avremo una parte allagata e una parte non allagata.

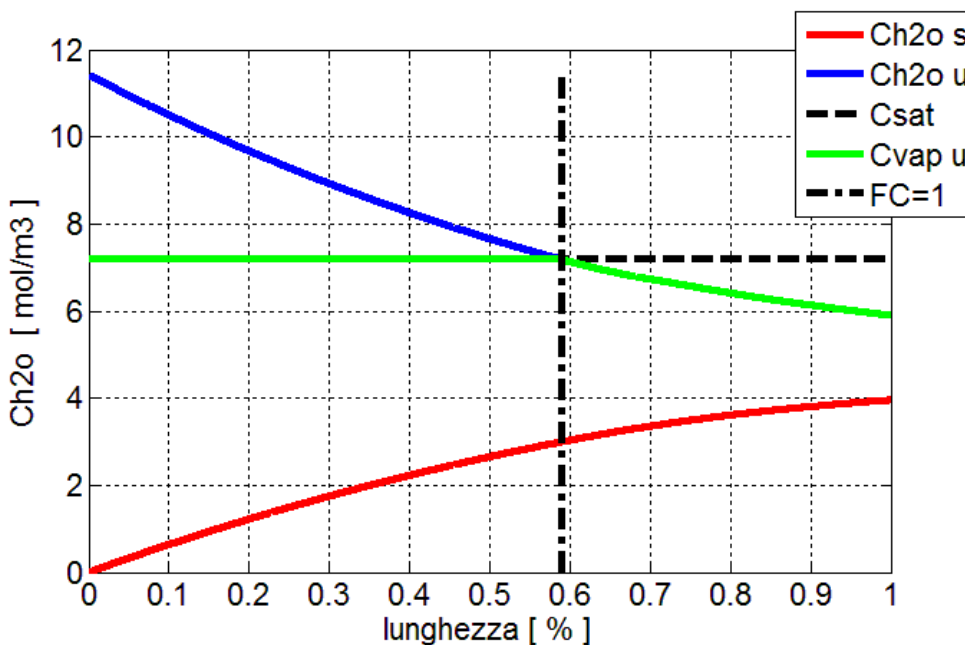


Figura 3.10 Andamento delle concentrazioni d'acqua nel caso intermedio

Analizzando questo ultimo caso possiamo evidenziare la diversa inclinazione della curva della $C_{H_2O}^u$ sopra e sotto il valore di $C_{H_2O}^{sat}$ rappresentato dalla retta nera tratteggiata. Essa è data dalla differente diffusività totale considerata e dalla variazione del gradiente di concentrazione rilevante nel fenomeno. Osservando anche le altre curve si nota che il passaggio dalla situazione allagata a quella non allagata influenza, direttamente o indirettamente, gli andamenti di tutti gli altri parametri considerati.

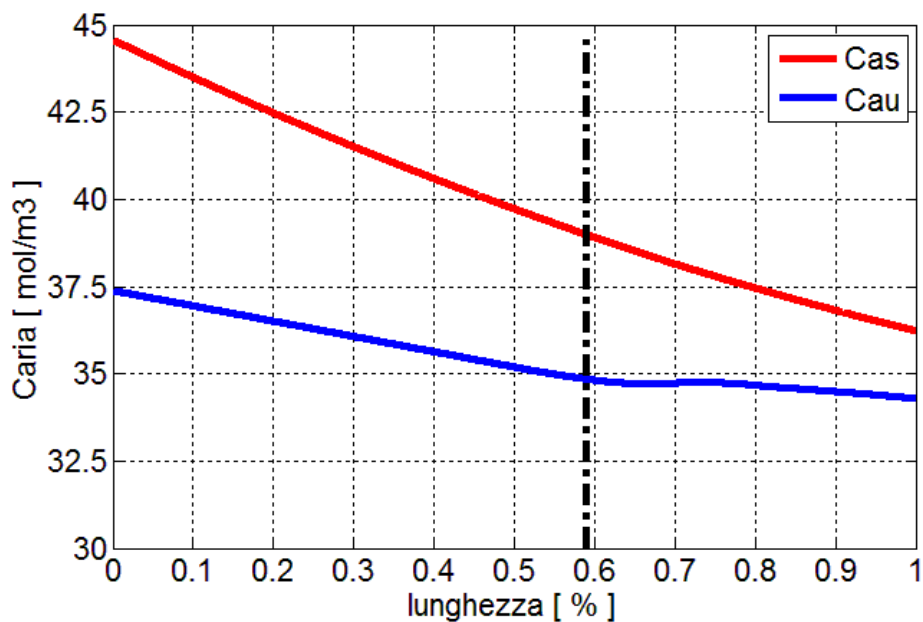


Figura 3.11 Andamento delle concentrazioni d'aria nel caso intermedio

La variazione di concentrazione d'aria è data sia dalla variazione della concentrazione dell'acqua, termine molto rilevante a causa dell'umidificazione del flusso secco, sia dalla variazione di velocità e pressione del fluido come in figura 3.12 .

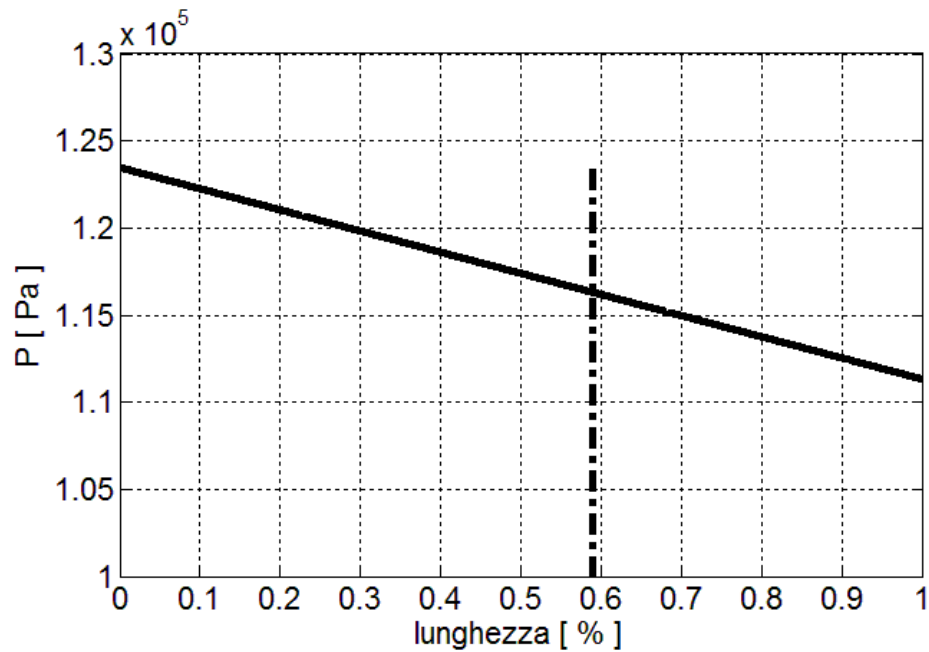


Figura 3.12 Andamento della pressione nel caso intermedio

Nella canalina umida l'aria, al contrario, risente della variazione della concentrazione d'acqua solo nella parte non allagata, poiché nella parte allagata la concentrazione d'acqua assume valore costante pari alla concentrazione di saturazione.

Per valutare meglio le differenze si può osservare la situazione del caso 1 (non allagato) riportata in figura 3.13.

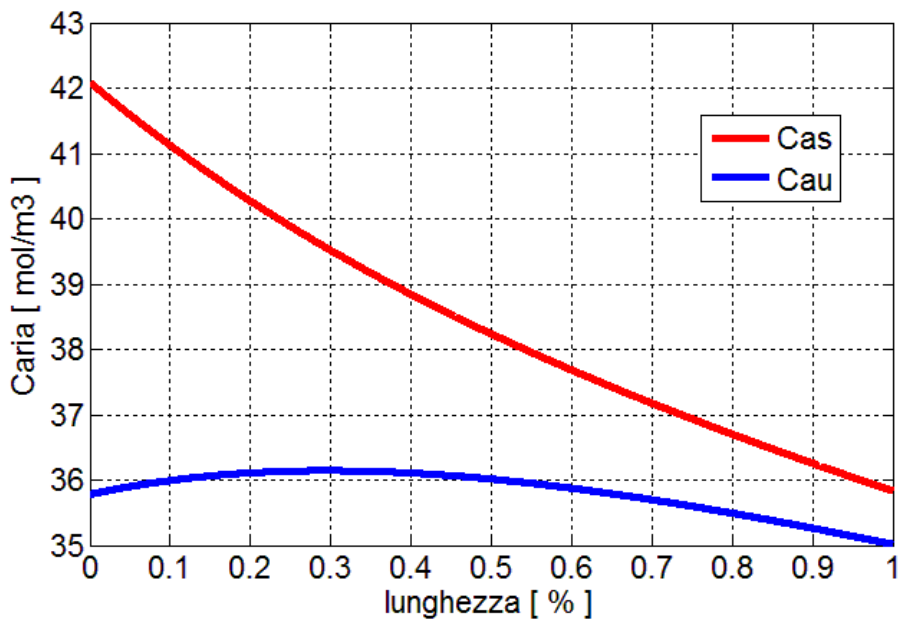


Figura 3.13 Andamento delle concentrazioni d'aria nel caso non allagato

Un'altra peculiarità interessante da osservare sono gli andamenti delle velocità, che divergono nella zona allagata della canalina dell'umido e proseguono paralleli quando questa non è più saturata.

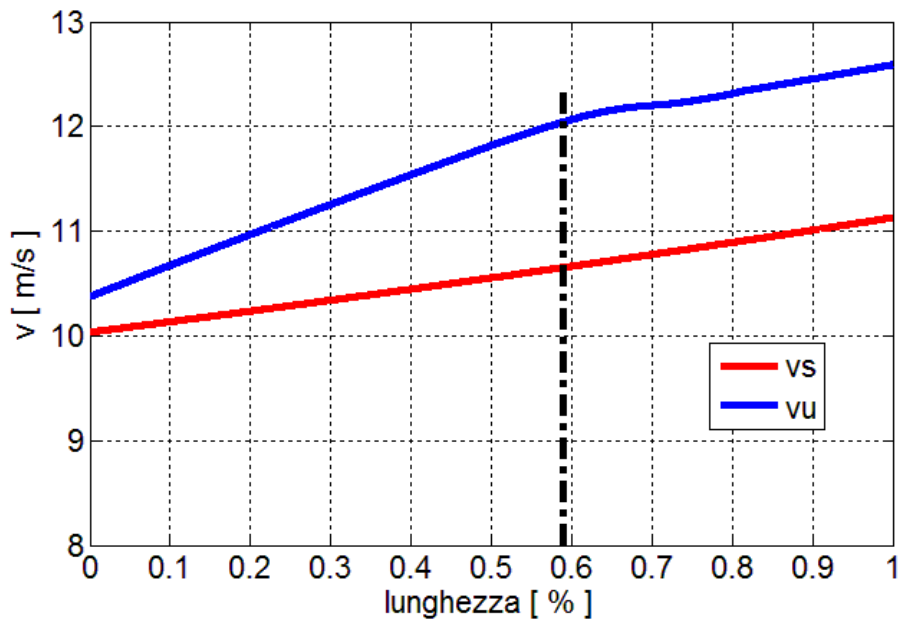


Figura 3.14 Andamento della velocità nel caso intermedio

La variazione è determinata dall'evaporazione del liquido nella canalina umida alla transizione di fase si associa una riduzione di densità e di concentrazione dell'acqua a cui segue un incremento della portata volumetrica, a pari portata molare, e pertanto un incremento della velocità media del flusso. Naturalmente quando il liquido si esaurisce questo fenomeno termina e le velocità dei due flussi si modificano solo con il variare della pressione, come si può notare nel caso 1 (non allagato) riportato in figura 3.15.

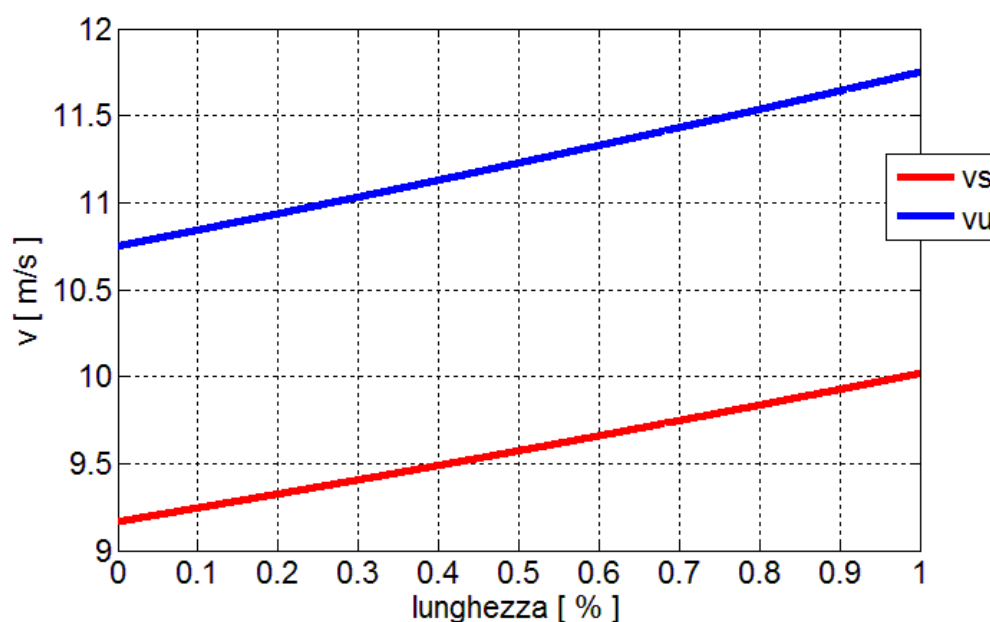


Figura 3.15 Andamento della velocità nel caso non allagato

3.2 Conclusioni

Il modello analitico sviluppato del GDL è risultato essere una buona approssimazione della realtà sperimentale. La validazione con i risultati sperimentali, i confronti con i dati in letteratura e l'analisi dell'accuratezza hanno confermato che le ipotesi e l'interpretazione proposta è accettabile. Si dimostra quindi che la riduzione del flusso d'acqua ad alti FC è prevalentemente associata al limite nella concentrazione d'acqua in fase gas dovuta alla saturazione dell'aria, appare invece molto limitata l'influenza dell'ostruzione dei pori del GDL.

Finché non sono presenti concentrazioni (maggiori di quelle considerate) tali da innescare altri fenomeni di trasporto d'acqua (ad esempio permeativo in fase liquida), la concentrazione di liquido presente può considerarsi quasi ininfluenza. Inoltre il modello matematico sviluppato per la sua semplicità ed accuratezza risulta particolarmente adatto per essere integrato in modelli completi di DMFC.

Capitolo 4

Modello di DMFC

Nel presente capitolo viene presentato il modello sviluppato di una cella a combustibile a metanolo diretto.

La trattazione inizia descrivendo gli obiettivi e le ipotesi del modello, quindi si descriverà come è stato modificato e integrato per descrivere il trasporto d'acqua sulla base delle considerazioni espresse nei capitoli precedenti.

4.1 Obiettivo del modello

Le DMFC vengono considerate, negli ambiti di ricerca, una tecnologia promettente ma, come descritto in precedenza, sono presenti ancora molte problematiche da risolvere. E' molto utile avere a disposizione un modello analitico che riproduca i vari fenomeni che avvengono nel DMFC per poter analizzarne i vari meccanismi ed evidenziare problematiche e interazioni su cui agire per ottimizzare il sistema.

Avere una rappresentazione accurato di quello che avviene nella realtà è molto difficile, perché i fenomeni presenti sono molteplici e di diversa natura, sia fisica, sia chimica, sia elettrica. Molto spesso è anche impossibile osservare l'effetto di ogni singolo meccanismo perché i risultati analizzabili sono una sommatoria degli effetti.

Con queste premesse, il modello analitico ha come obiettivo quello di simulare una cella DMFC, ricevendo come input le condizioni operative riesce a valutare gli andamenti locali delle principali grandezze.

Gli aspetti fondamentali sui cui si concentra la modellizzazione sono:

- Valutazione delle prestazioni;
- Stima del crossover di metanolo tra anodo e catodo;
- Simulazione dei flussi d'acqua all'interno della cella;
- Analisi dell'influenza delle proprietà dei componenti che compongono la DMFC;
- Ricerca delle interazioni tra i vari fenomeni per l'ottimizzazione del sistema.

4.1.1 Ipotesi

Analizzando gli studi riportate in letteratura ([4], [5] e [6]) e considerando attentamente le esperienze pregresse di modellizzazione del Laboratorio M.R.T. Cella a Combustibile, si sono potute formulare le ipotesi che stanno alla base del modello.

Alcune ipotesi riprendono quelle già descritte per il modello del GDL nel paragrafo 2.3.1, mentre altre sono specifiche, del sistema in esame.

Le ipotesi sono:

- La fluidodinamica nei canali può essere schematizzata in un flusso a pistoni (plug flow). Questa ipotesi implica la miscelazione completa nella sezione trasversale e quindi grandezze omogenee nella sezione del canale;
- Si trascurano gli effetti dovuti alla curvatura delle canaline, ipotizzandole rettilinee; la lunghezza viene valutata in modo tale da coprire tutta la superficie della cella con un fattore di forma pari a 2:

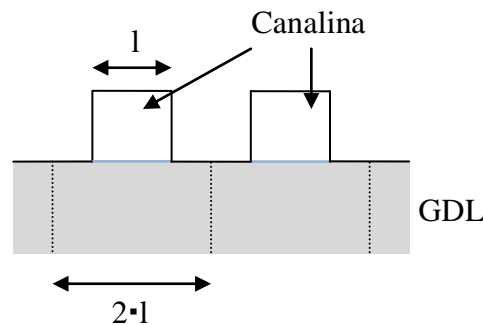


Figura 4.1 Sezione perpendicolare alla canalina

$$Lunghezza = \frac{Area_{cella}}{2 \cdot larghezza} \quad (4.1)$$

- La canalina viene imposta di sezione rettangolare 3mmx1mm per cercare di riprodurre lo schema di serpentina più utilizzato nel Laboratorio M.R.T. Celle a Combustibile, cioè una tripla serpentina quadrata di diametro 1mmx1mm;
- Si assume che la cella sia completamente isoterma;
- Non si considerano gli effetti 2D e 3D, viene solo considerato il trasporto di tipo convettivo nei canali e solo lungo l'asse x , mentre il trasporto di natura diffusiva si assume che avvenga lungo l'asse y ;
- Le proprietà dei GDL e della membrana sono ipotizzate omogenee;
- Il sistema è in stato stazionario;
- Gas, liquidi e miscele vengono trattati come ideali;

- Non ci sono perdite di massa o trafiletti di nessun genere;
- Si considerano sia in fase liquida che vapore il metanolo e l'acqua nel comparto anodico e in fase gassosa l'ossigeno, l'azoto, l'acqua e l'anidride carbonica sul comparto catodico. Si considera nulla la concentrazione di metanolo al catodo, ipotizzando che tutto il metanolo dovuto a crossover venga ossidato dall'ossigeno;
- La pressione sul lato anodico viene assunta costante, mentre sul lato catodico si considera una caduta di pressione lineare, trascurando le perdite di carico localizzate;
- La membrana e il GDL anodico vengono considerati perfettamente idratati, grazie all'elevata presenza di acqua sul lato anodico;
- I cross-over di metanolo e di acqua sono dovuti all'elettro-osmosi e alla diffusione attraverso la membrana;
- Le cinetiche delle reazioni elettrochimiche obbediscono all'equazione di Tafel.

4.1.2 Impianto sperimentale

Nel Laboratorio M.R.T. Celle a Combustibile è stata eseguita una campagna di sperimentazione di alcune DMFC per analizzare l'influenza dell'utilizzo di GDL con proprietà e materiali diverse.

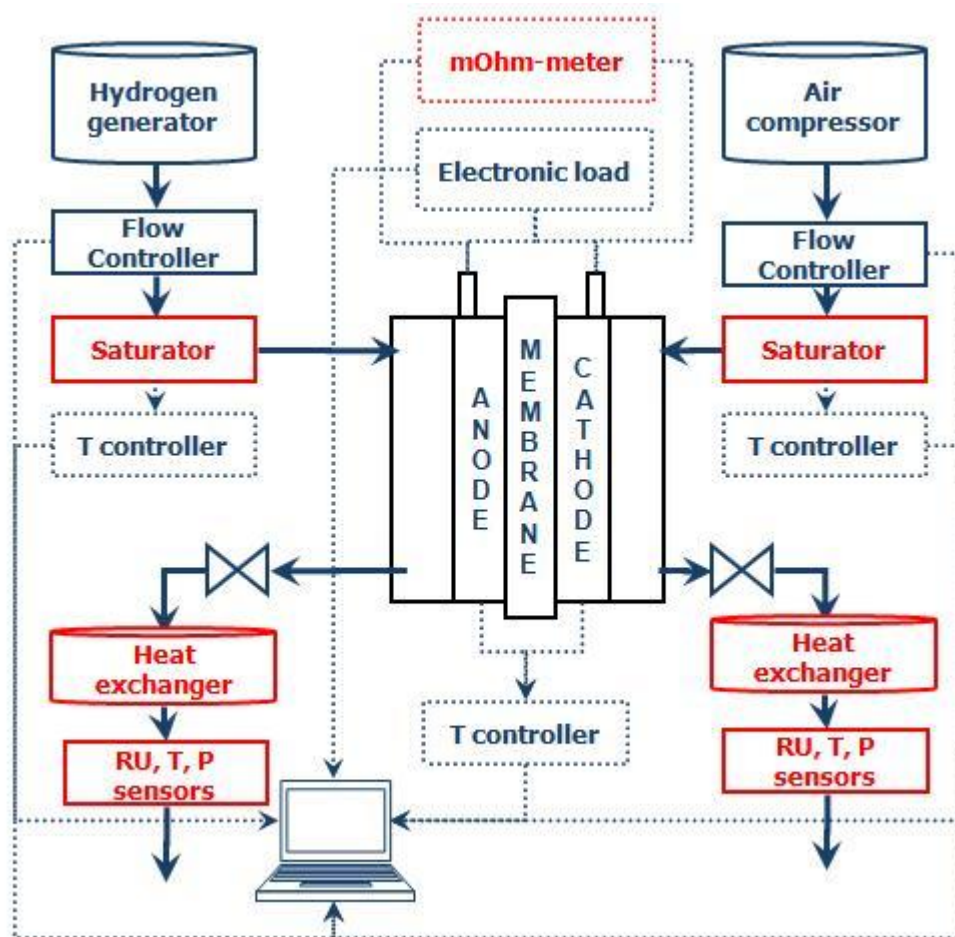


Figura 4.2 Schema dell'impianto di sperimentazione delle DMFC

I dati e l'esperienza di questi test sono stati utilizzati per implementare e validare il modello delle DMFC sviluppato.

4.2 Modello di partenza

Questo lavoro ha lo scopo di ampliare il modello che è già stato sviluppato dall'Ing. A. Casalegno [4], [5] e [6].

La sua struttura modellistica è sempre 1D+1D, per le stesse motivazioni presentate nel paragrafo 2.3.1. e' costituito da un sistema algebrico-differenziale lineare di 16 equazioni a 16 incognite che verranno descritte nel paragrafo successivo.

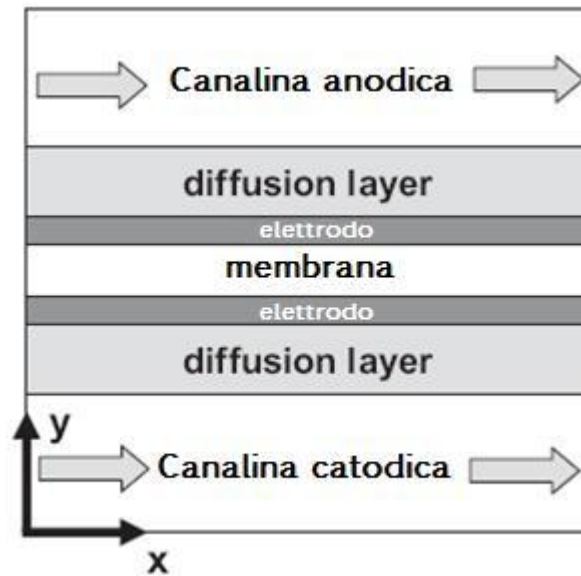


Figura 4.3 Schema 1D+1D di una cella DMFC

Il modello è stato validato su risultati sperimentali, concentrandoci soprattutto sul crossover di metanolo, non verificando direttamente la correttezza dei flussi dell'acqua.

4.2.1 Parametri ed equazioni

All'interno di una DMFC sono presenti numerosi grandezze, ma per schematizzare la cella in modo efficiente e rispondere alle esigenze preposte si è scelto di utilizzare 16 equazione e 16 variabili. Queste variabili sono state scelte anche basandosi sull'analisi delle esperienze precedenti, esse coincidono con:

- 1) $C_{met}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare del metanolo nella canalina lato anodo
- 2) $C_{CO_2}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'anidride carbonica nella canalina lato anodo
- 3) $C_{H_2O}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'acqua nella canalina lato anodo

-
- 4) $C_{O_2}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'ossigeno nella canalina lato anodo
 - 5) $C_{CO_2}^c \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'anidride carbonica nella canalina lato catodo
 - 6) $C_{H_2O}^c \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'acqua nella canalina lato catodo
 - 7) $C_{N_2}^c \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'azoto nella canalina lato catodo
 - 8) $C_{met\ liq}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare del metanolo liquido nella canalina lato anodo
 - 9) $C_{H_2O\ liq}^a \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare dell'acqua liquida nella canalina lato anodo
 - 10) $v^a \left[\frac{cm}{s} \right]$: velocità del flusso nella canalina lato anodo
 - 11) $v^c \left[\frac{cm}{s} \right]$: velocità del flusso nella canalina lato catodo
 - 12) ε : grado di vuoto nella canalina lato anodo
 - 13) $i \left[\frac{A}{cm^2} \right]$: densità di corrente locale
 - 14) $P_x \left[Pa \right]$: pressione locale nella canalina catodica
 - 15) $C_{met}^{t a} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare media del metanolo nell'elettrodo anodico
 - 16) $C_{met\ liq}^{t a} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$: concentrazione molare media del metanolo liquido nell'elettrodo anodico

Qui di seguito esponiamo brevemente le equazioni del modello iniziale della DMFC, descritte più in dettaglio negli articoli [4][5][6]:

- Flussi nella canalina anodica (metanolo, anidride carbonica e acqua)

$$1) \quad \frac{h_a}{q} \cdot \frac{\partial(v^a \cdot C_{met}^a)}{\partial x} = -\frac{i}{6 \cdot F} - N_{cross} \quad (4.2)$$

$$2) \quad \frac{h_a}{q} \cdot \frac{\partial(v^a \cdot C_{CO_2}^a)}{\partial x} = \frac{i}{6 \cdot F} \quad (4.3)$$

$$3) \quad \frac{h_a}{q} \cdot \frac{\partial(v^a \cdot C_{H_2O}^a)}{\partial x} = \frac{(1 + 6 \cdot nd)}{6 \cdot F} - \frac{D_{H_2O}}{l_m \cdot C_{H_2O}^a} \quad (4.4)$$

- Flussi nella canalina catodica (ossigeno, anidride carbonica e acqua)

$$4) \quad \frac{h_c}{q} \cdot \frac{\partial(v^c \cdot C_{O_2}^c)}{\partial x} = -i/4F - 1.5 \cdot N_{cross} \quad (4.5)$$

$$5) \quad \frac{h_c}{q} \cdot \frac{\partial(v^c \cdot C_{CO_2}^c)}{\partial x} = N_{cross} \quad (4.6)$$

$$6) \quad \frac{h_c}{q} \cdot \frac{\partial(v^c \cdot C_{H_2O}^c)}{\partial x} = 2 \cdot N_{cross} + \frac{i}{6 \cdot F} (3 + 6 * nd) + \frac{D_{H_2O}}{l_m} \cdot C_{H_2O}^a \quad (4.7)$$

- Conservazione dell'azoto nella canalina del catodo

$$7) \quad v_0^c \cdot C_{N_2}^c = v^c \cdot C_{N_2}^c \quad (4.8)$$

- Definizioni delle grandezze medie e equilibrio tra la fase liquida e fase gas nella canalina dell'anodo (metanolo, anidride carbonica e acqua)

Considerando:

$$C_{met}^a_{gas} = \frac{C_{met}^a_{liq}}{R \cdot T_c \cdot K_{h\ met}} \quad (4.9)$$

$$C_{CO_2}^a_{liq} = C_{H_2O}^a_{liq} \cdot H_{CO_2} \quad (4.10)$$

$$C_{H_2O\ gas}^a = \frac{P_{sat\ H_2O}}{R \cdot T_c} \quad (4.11)$$

Si ottiene:

$$8) \quad \frac{\varepsilon \cdot C_{met\ liq}^a}{R \cdot T_c \cdot K_{h\ met}} + (1 - \varepsilon) \cdot C_{met\ liq}^a = C_{met}^a \quad (4.12)$$

$$9) \quad C_{CO_2}^a = (1 - \varepsilon) \cdot C_{H_2O\ liq}^a \cdot H_{CO_2} + \varepsilon \cdot C_{CO_2\ gas}^a \quad (4.13)$$

$$10) \quad C_{H_2O}^a = (1 - \varepsilon) \cdot C_{H_2O\ liq}^a + \varepsilon \cdot \frac{P_{sat\ H_2O}}{R \cdot T_c} \quad (4.14)$$

- Composizione della fase liquida presente nella canalina dell'anodo

$$11) \quad 1 = C_{met\ liq}^a \cdot \frac{M_{met}}{\rho_{met}} + C_{H_2O\ liq}^a \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + H_{CO_2} \cdot \frac{M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} \right) \quad (4.15)$$

- Composizione della fase gas nella canalina del catodo

$$12) \quad C_{O_2}^c + C_{CO_2}^c + C_{H_2O}^c + C_{N_2}^c = \frac{P_{cat}}{R \cdot T_c} \quad (4.16)$$

- Calcolo della tensione di cella

$$13) \quad V_{cell} = V_{oc} - \eta_{OTA} - \eta_{OTC} - \eta_{OHM} \quad (4.17)$$

- Andamento della pressione nella canalina del catodo

$$14) \quad P_{cat\ x} = P_{cat} - (P_{cat} - P_{cat\ out}) \cdot \frac{z}{L} \quad (4.18)$$

- Definizione delle concentrazioni medie e equilibrio tra fase liquida e fase gas nell'elettrodo anodico

$$C_{met\ gas}^{t\ a} = \frac{|C_{met\ liq}^{t\ a}|}{(R \cdot T_c \cdot K_{h\ met})} \quad (4.19)$$

$$15) \quad C_{met}^{t\ a} = |C_{met\ liq}^{t\ a}| \cdot (1 - \varepsilon) + |C_{met\ liq}^{t\ a}| \cdot \frac{\varepsilon}{(R \cdot T_c \cdot K_{h\ met})} \quad (4.20)$$

- Descrizione dei flussi del metanolo nel GDL anodico

$$16) \quad |C_{met\ liq}^{t\ a}| \cdot (1 - \varepsilon) + \frac{i}{6 \cdot F} + N_{cross} = \frac{D_{gas}^a}{l_{ba}} \cdot \left(C_{met\ liq}^a \cdot \frac{\varepsilon}{R \cdot T_c \cdot k_{h\ met}} - C_{met\ liq}^a \cdot \varepsilon \cdot R \cdot T_c \cdot k_{h\ met} + D_{liq}^a \cdot C_{met\ liq}^a \cdot 1 - \varepsilon \right) \quad (4.21)$$

4.3 Implementazione del trasporto d'acqua

Per interpretare e implementare il trasporto d'acqua in una DMFC si è partiti dall'analisi dei dati sperimentali prodotti dalla campagna di prova nel Laboratorio M.R.T. Celle a Combustibile dove si è cercato di evidenziare proprio il comportamento del flusso d'acqua all'interno della cella e come esso variava al modificarsi dei parametri operativi.

L'analisi ha contribuito a formulare numerose ipotesi, alcune di queste, tuttavia, una volta implementate nel modello non hanno dato esiti positivi.

Analizziamo ora la teoria che risulta essere più attendibile tra quelle formulate a partire dallo studio preliminare sul trasporto d'acqua descritto nei capitoli 2 e 3.

Da quanto emerso nel lavoro fatto sul modello del GDL, possiamo ipotizzare che la diffusione in fase gas nel setto poroso sia data dalla:

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{D_{NF}}{S_{GDL}} \cdot (\hat{C}_{H_2O}^u - C_{H_2O}^s) \quad (4.22)$$

Dato che la membrana è considerata sempre perfettamente idratata, anche per le sue necessità funzionali, possiamo supporre che la fase gas agli elettrodi sia satura d'acqua.

In queste condizioni la concentrazione dell'acqua nell'interfaccia del GDL catodico a contatto con l'elettrodo è sempre uguale o maggiore alla concentrazione di saturazione, ma come è stato evidenziato nel modello del solo GDL, la condizione $FC=1$ o >1 non ha grandi differenze per quanto riguarda la diffusione in fase gas e quindi ipotizzeremo di essere sempre nella situazione di saturazione ($FC=1$).

La concentrazione all'interfaccia con il condotto, invece, coinciderà con quella nella canalina catodica, trasformando la (4.17) in:

$$\dot{N}_{H_2O\ gas}^c = \frac{D_{gas}^c}{S_{GDL}} \cdot (C_{H_2O}^{sat} - C_{H_2O}^c) \quad (4.23)$$

Questa ragionevole ipotesi ci permette di non avere la necessità di valutare la concentrazione reale d'acqua nell'elettrodo catodico, calcolo che avrebbe aggiunto complessità e incertezza nella soluzione del sistema algebrico-differenziale.

Bisogna inoltre prevedere che la canalina del catodo può saturarsi quindi, in questo caso, anche $C_{H_2O}^c$ diventerà uguale a $C_{H_2O}^{sat}$ e, di conseguenza, il flusso d'acqua gassoso $\dot{N}_{H_2O\ gas}^c$ si annullerà.

Nel lato anodico, invece, abbiamo una canalina attraversata da un flusso liquido di acqua e metanolo, ma poiché in una frazione considerevole dei pori del GDL sarà acqua in fase liquida possiamo supporre che il trasporto d'acqua dalla canalina all'elettrodo sia istantaneo come se il GDL anodico applicasse una resistenza al flusso trascurabile.

Questa ipotesi andrà comunque verificata per setti porosi con bassa permeabilità all'acqua liquida.

Osservando i dati sperimentali si è notato che, in alcune situazioni, la sola diffusione in fase gassosa non è sufficiente per descrivere il flusso d'acqua nel lato catodico.

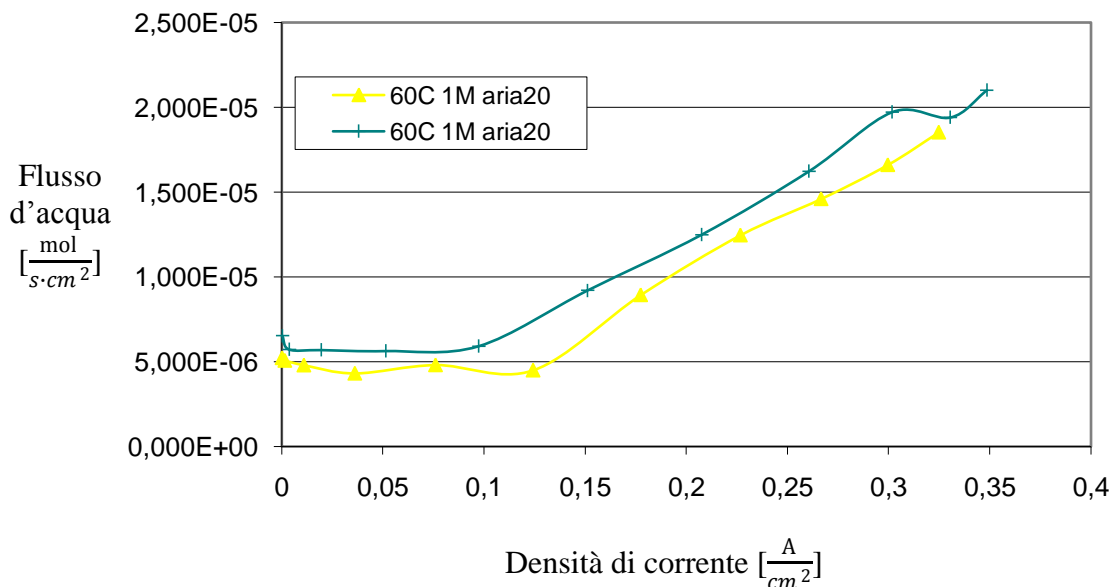


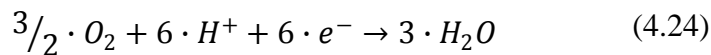
Figura 4.4 Esempio di andamento sperimentale del flusso d'acqua rispetto alla densità di corrente

Questo ha fatto emergere la necessità di considerare anche un flusso in fase liquida, che si può instaurare in certe condizioni operative.

Si è ipotizzato, quindi, che il flusso liquido sia dovuto alla necessità di smaltire la portata d'acqua che giunge all'elettrodo catodico, tramite elettrosmosi attraverso la membrana, e l'acqua prodotta dalle reazioni catodiche.

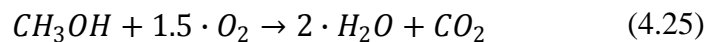
Ricordiamo che la portata d'acqua all'interfaccia tra elettrodo e GDL al catodo è dovuta a 3 contributi:

- Reazione catodica:



da cui si producono 1 mole d'acqua ogni 2 elettrone che passano nel circuito ($\frac{i}{2F}$)

- Ossidazione del metanolo che arriva al catodo tramite il crossover:



da cui si producono due mole d'acqua per ogni mole di metanolo che passa attraverso la membrana. ($2\dot{N}_{crossover}$)

Si ricorda che per ipotesi consideriamo che tutto il metanolo proveniente dal crossover è ossidato al catodo.

- Acqua arrivata al catodo tramite l'attraversamento della membrana: questo passaggio d'acqua è causato da un fenomeno di elettrosmosi dato dal passaggio di protoni.

Per sintetizzare questo effetto viene considerato un fattore di drag (n_{drag}) che stima le mole d'acqua che arrivano al catodo proporzionalmente ai protoni che attraversano la membrana.

$$\left(\frac{n_{drag} \cdot i}{F} \right)$$

Di conseguenza la portata del liquido passante attraverso il GDL è data dalla differenza della somma di questi tre flussi d'acqua e del flusso diffusivo in fase gas nel GDL. Naturalmente la portata liquida andrà solamente dall'elettrodo verso la canalina e non viceversa, quindi se il flusso gassoso è maggiore o uguale all'acqua prodotta al catodo non ci sarà presenza di flusso liquido.

$$\dot{N}_{H_2O\ liq}^c = \left(\frac{i}{2 \cdot F} + 2 \cdot \dot{N}_{crossover} + \frac{n_{drag} \cdot i}{F} \right) - \dot{N}_{H_2O\ gas}^c \quad [\geq 0] \quad (4.26)$$

Osservando i risultati sperimentali (figura 4.4) si è potuto notare che la diffusione gassosa d'acqua rimane costante per un ampio intervallo di funzionamento della cella.

A basse correnti elettriche la portata d'acqua dovuta alle reazioni catodiche e all'elettrosmosi possono essere inferiori al flusso diffusivo nel GDL catodico. Per riprodurre i dati sperimentali è pertanto necessario introdurre un flusso diffusivo d'acqua liquida attraverso la membrana da anodo a catodo:

$$\dot{N}_{a \rightarrow c} = \dot{N}_{H_2O\ gas}^c - \left(\frac{i}{2 \cdot F} + 2 \cdot \dot{N}_{crossover} + \frac{n_{drag} \cdot i}{F} \right) \quad [\geq 0] \quad (4.27)$$

Questo flusso gassoso andrà a sottrarre acqua dalla canalina anodica per umidificare quella catodica.

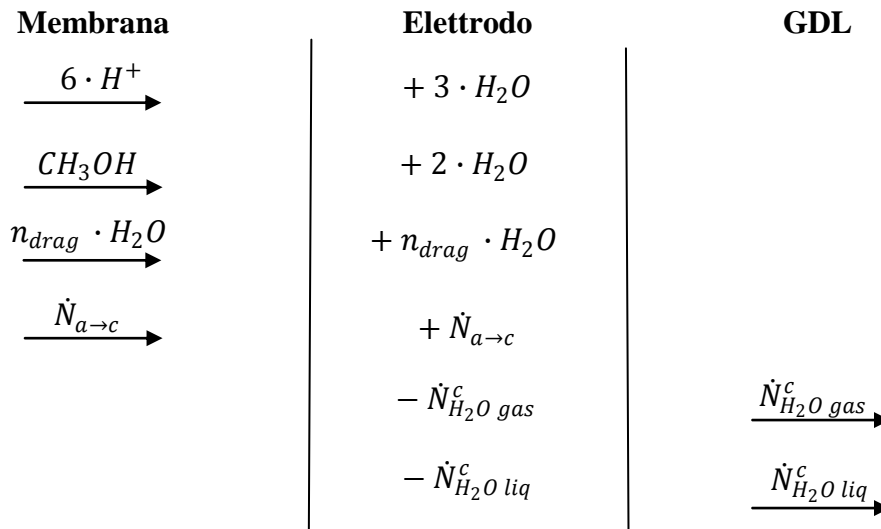


Figura 4.5 Schema dei flussi di acqua all'elettrodo catodico

Per implementare questi concetti nel modello già esistente, si sono sostituite le equazioni 4.4 e 4.7, rispettivamente con le equazioni 4.24 e 4.25.

Nel lato anodo il flusso d'acqua uscente dalla canalina è la somma dell'acqua richiesta all'elettrodo e del flusso richiesto dalla diffusività del GDL catodico ed è valutato con la seguente equazione:

$$3) \quad \frac{h_c}{q} \cdot \frac{\partial(v^a * C_{H_2O}^a)}{\partial x} = -\frac{i}{6 \cdot F} - \frac{n_{drug} * i}{F} - \dot{N}_{a \rightarrow c} \quad (4.28)$$

Al catodo il flusso d'acqua entrante nella canalina è dato dalla somma di quello liquido calcolato dalla (4.22) e dal flusso gassoso dato dalla (4.19):

$$6) \quad \frac{h_c}{q} \cdot \frac{\partial(v^c \cdot C_{H_2O}^c)}{\partial x} = \dot{N}_{H_2O \text{ gas}}^c + \dot{N}_{H_2O \text{ liq}}^c \quad (4.29)$$

4.3.1 Backdiffusion

All'interfacce fra l'elettrodo e la membrana vi è la possibilità che le proprietà idrofobiche del GDL creino una barriera respingendo parzialmente, attraverso la membrana, il flusso d'acqua verso l'anodo, fenomeno chiamato backdiffusion.

Per descrivere questo fenomeno si è creato un parametro k_{back} che indica la percentuale di acqua liquida in eccesso al catodo che si dirige verso l'anodo passando attraverso la membrana. Questo effetto implica una riduzione sia del flusso d'acqua che arriva nella canalina del catodo sia di quello che esce dalla canalina dell'anodo.

Quindi l'equazione 4.26 si trasforma nel seguente modo:

$$\dot{N}_{H_2O \text{ liq}}^c = \left[\left(\frac{i}{2 \cdot F} + 2 \cdot \dot{N}_{crossover} + \frac{n_{drag} \cdot i}{F} \right) - \dot{N}_{H_2O \text{ gas}}^c \right] \cdot (1 - k_{back}) \quad [\geq 0] \quad (4.30)$$

Considerando, invece, il flusso che passa dal catodo all'anodo, che per convenzione chiameremo "back", sarà valutato dall'equazione:

$$\dot{N}_{back} = \left[\left(\frac{i}{2 \cdot F} + 2 \cdot \dot{N}_{crossover} + \frac{n_{drag} \cdot i}{F} \right) - \dot{N}_{H_2O \text{ gas}}^c \right] \cdot k_{back} \quad [\geq 0] \quad (4.31)$$

E andrà a sottrarsi al flusso uscente dalla canalina dell'anodo variando la terza equazione del sistema principale:

$$3) \quad \frac{h_a}{q} \cdot \frac{\partial(v^a * C_{H_2O}^a)}{\partial x} = -\frac{i}{6 \cdot F} - \frac{n_{drug} * i}{F} - \dot{N}_{a \rightarrow c} + \dot{N}_{back} \quad (4.32)$$

4.3.2 Imperfezioni del GDL

Analizzando i dati sperimentali di uno studio condotto per caratterizzare i flussi diffusivi d'acqua attraverso un GDL alimentando acqua liquida in una canalina e aria secca nell'altra si è osservato che l'acqua che l'aria esce sovrassatura.

Il flusso d'acqua è probabilmente maggiorato da un passaggio in fase liquida attraverso le piccole imperfezioni che possono essere presenti nel setto poroso, esse costituiscono canali di diametro idraulico maggiore che agevolano il passaggio.

Nella nostra cella il GDL al catodo ha condizioni simili a quelle descritte, dato che, come esposto in precedenza, all'elettrodo siamo in presenza di una situazione sovrassatura con presenza di acqua liquida. Le sperimentazioni mostra che nelle nostre condizioni operative il trasporto supplementare di acqua liquida può essere approssimato circa a 30% del trasporto in fase gas. Nel nostro modello questo fenomeno è stato considerato nella 4.23 :

$$\dot{N}_{H_2O\ gas}^c = \frac{D_{gas}^c}{S_{GDL}} \cdot (C_{H_2O}^{sat} - C_{H_2O}^c) \cdot 1.3 \quad (4.33)$$

Capitolo 5

Validazione del modello di DMFC

Nel presente capitolo viene riportata la validazione del modello dell'intera cella a metanolo diretto.

Il capitolo inizierà descrivendo le procedure di calibrazione dei parametri, per passare, quindi, al confronto delle simulazioni con i risultati sperimentali e terminare illustrando le possibili sviluppi futuri.

5.1 Calibrazione

Il precedente modello DMFC era già stato validato con i dati di una sperimentazione che utilizzava materiali e componenti diversi da questa nuova campagna di prove condotta per valutare il trasporto d'acqua.

Quindi per validare il modello della DMFC con le nuove ipotesi si è deciso di riapplicare la procedura di fitting sui dati raccolti nella nuova campagna sperimentale.

Per semplificare la validazione, soprattutto del flusso d'acqua, si è deciso di iniziare il processo con la presenza all'anodo solo del GDL (precedentemente chiamato GDL3) e al catodo anche di MPL (precedentemente chiamato GDL2). Successivamente sono stati analizzati i risultati, tenendo in considerazione le diverse proprietà, nel caso in cui il GDL3 è presente in entrambi gli elettrodi.

Data la complessità del modello, come è stato fatto nelle precedenti esperienze, si è deciso di applicare la procedura di regressione che minimizza lo scarto fra dati sperimentali e risultati delle simulazioni per categorie di parametri in modo tale da minimizzare le interazioni e semplificare la ricerca.

Come prima suddivisione si sono analizzati i risultati separandoli in tre categorie principali: le prestazioni, il crossover di metanolo e il flusso d'acqua.

Nella procedura si è utilizzato questo ordine per la loro importanza e per le interazioni con le altre fenomenologie.

5.1.1 Prestazioni

Per validare le prestazioni di una cella a combustibile, si considera l'andamento della differenza di potenziale fra elettrodi V in funzione della corrente I , detta anche curva di polarizzazione.

Un andamento tipico di questa curva è quello riportato in figura 5.1.

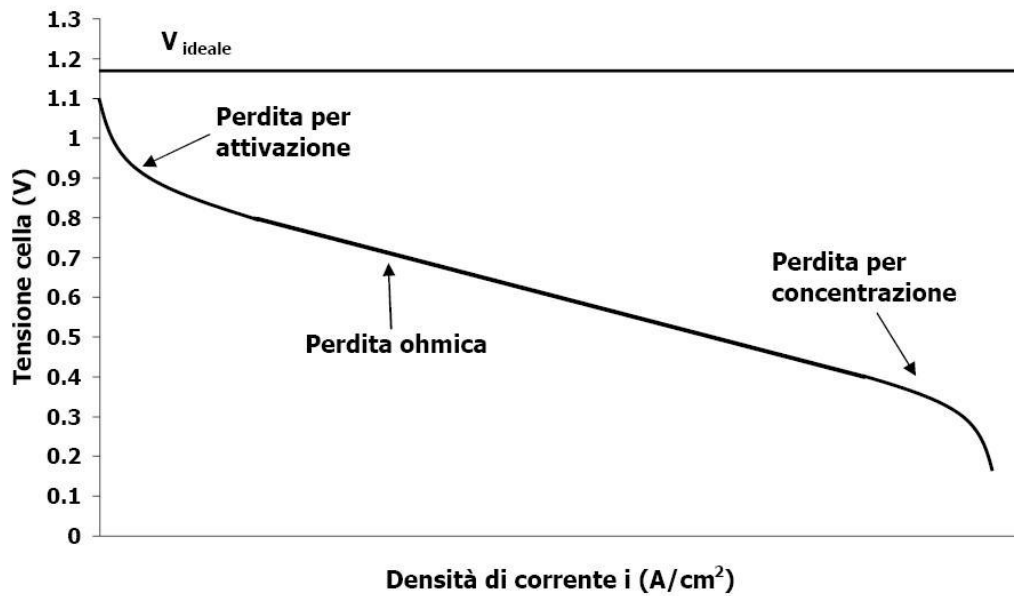


Figura 5.1 Andamento tipico di una curva di polarizzazione

Gli elementi che influenzano maggiormente la curva sono le perdite al catodo e all'anodo, determinate da molti fattori ma principalmente dai termini che descrivono la cinetica delle reazioni elettrochimiche.

Per questo motivo i termini cinetici saranno oggetto della validazione, differenziandoli tra quelli inerenti al catodo e quelli inerenti all'anodo.

Nel modello si è assunto che la cinetica agli elettrodi segua l'equazione di Tafel di ordine γ , dipendente dalla concentrazione di ossigeno presente nello strato catalitico $C_{O_2}^t$.

$$\eta^a = \frac{R \cdot T}{\alpha^a \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{K^a}\right) \quad (5.1)$$

$$K^a = i_*^a \left(\frac{C_{O_2}^{t,a}}{C_{ref}^a} \right)^{\gamma^a} \quad (5.2)$$

Si è deciso di seguire la scelta dei parametri di fitting utilizzata nel lavoro precedente, oggetto per avere un termine di confronto per i risultati.

Nel caso dell'anodo i parametri scelti sono tre (k_1^a, k_2^a e k_3^a) inseriti nelle equazioni attraverso i seguenti parametri:

$$\alpha^a = k_1^a \quad (5.3)$$

$$i_*^a = k_2^a \cdot \exp\left(\frac{k_3^a}{R} \cdot \left(\frac{1}{353} \cdot \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad (5.4)$$

I valori utilizzati nel modello precedente sono:

- $k_1^a = 0.573$
- $k_2^a = 2.375 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$
- $k_3^a = 7.316 \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$

I parametri ricavati dalla nuova calibrazione sono:

- $k_1^a = 0.499$
- $k_2^a = 2.375 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$
- $k_3^a = 7.316 \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$

Come si può notare i valori sono rimasti identici escluso il k_1^a che comunque rimane prossimo al valore del modello precedente. Questo è un risultato molto importante perché conferma la cinetica valutata precedentemente nonostante l'utilizzo di materiali e tecnologie differenti, e allo stesso tempo dimostra che le nuove ipotesi sul trasporto d'acqua, e queste non vanno ad modificare sostanzialmente le stime delle prestazioni.

Nel caso del catodo si è utilizzata, per lo stesso motivo, una metodologia analoga:

$$\eta^c = \frac{R \cdot T}{\alpha^c \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i + 6 \cdot F \cdot N_{cross}^{met}}{K^c}\right) \quad (5.5)$$

$$K^c = i_*^c \left(\frac{C_{O_2}^{tc}}{c_{ref}^c}\right)^{\gamma^c} \quad (5.6)$$

E inserendo i parametri di fitting (k_1^c, k_2^c e k_3^c) nel seguente modo:

$$\alpha^c = k_1^c \quad (5.7)$$

$$i_*^c = k_2^c \cdot \exp\left(\frac{k_3^c}{R} \cdot \left(\frac{1}{353} \cdot \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad (5.8)$$

I valori presenti nel modello precedente sono:

- $k_1^c = 1.194$
- $k_2^c = 1.365 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$
- $k_3^c = 5.073 \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$

I parametri ricavati dalla nuova calibrazione sono:

- $k_1^c = 1.135$
- $k_2^c = 1.365 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$
- $k_3^c = 5.073 \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$

Anche in questo caso abbiamo un unico parametro che si modifica (k_1^c), cosa interessante, di una frazione pari allo scostamento dello stesso parametro lato anodo (k_1^a). Di fatti entrambi i valori si riducono del 10% rispetto all'originale, questa variazione omogenea è probabilmente data dalla stesso meccanismo variato nella cinetica dato dai nuovi materiali.

Gli altri due parametri rimangono identici alla validazione effettuata precedentemente e questa è una ulteriore conferma che il nostro modello analitico non altera sostanzialmente la simulazione delle prestazioni.

5.1.2 Crossover di metanolo

Studiando il fenomeno del crossover di metanolo scopriamo che i parametri principali da cui dipende sono la cinetica dell'anodo, le proprietà della membrana compreso il drag del metanolo e del GDL anodico.

La cinetica all'anodo è stata già trattata nel paragrafo precedente (5.1.1) e si considerano già validati, di conseguenza ci si può concentrare sugli altri parametri in modo più specifico.

- $D_{gas}^a \left[\frac{cm^2}{s} \right]$: diffusività in fase gas del GDL anodico;
- $D_m \left[\frac{cm^2}{s} \right]$: diffusività della membrana;
- $D_{m T} [K]$: dipendenza dalla temperatura della diffusività della membrana;
- K_{ndx} : fattore proporzionale del coefficiente di drag del metanolo;
- $K_{ndx T} [K]$: fattore di dipendenza dalla temperatura del coefficiente di drag del metanolo;

E' stata quindi utilizzata la formula per la determinazione della diffusività della membrana e quella del coefficiente di drag del metanolo:

$$D_{membrana} = D_m \cdot \exp\left(D_{m T} \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_C}\right)\right) \quad (5.9)$$

$$n_{d met} = K_{ndx} \cdot \exp\left(K_{ndx T} \cdot \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T_C}\right)\right) \quad (5.10)$$

I parametri utilizzati nel modello precedente sono:

- $D_{gas}^a = 3.1 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$
 - $D_m = 1.027 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$
 - $D_{m T} = 3.486 \cdot 10^3 K$
 - $K_{ndx} = 0.861$
 - $K_{ndx T} = 1029 K$
-

I parametri ricavati dalla calibrazione con i nuovi dati sperimentali sono:

- $D_{gas}^a = 5.58 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$
- $D_m = 1.42 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$
- $D_{m T} = 2.85 \cdot 10^3 K$
- $K_{ndx} = 0.861$
- $K_{ndx T} = 1029 K$

Le proprietà di diffusività della membrana e del GDL anodico sono variate a causa dei differenti materiali, delle tecnologie di produzione utilizzate.

Lo scostamento dai parametri precedenti non è ingente, ciò conferma la ragionevolezza delle interpretazioni proposte.

Per quanto riguarda il drag i parametri non sono variati confermando il fatto che il meccanismo era stato riprodotto correttamente e continua ad essere rappresentato altrettanto adeguatamente.

5.1.3 Flussi di acqua al catodo

Lo studio dei flussi d'acqua sono la parte fondamentale di questo lavoro.

I parametri fondamentali che sono stati evidenziati dalla teoria per questo fenomeno sono:

- $D_{gas}^c \left[\frac{cm^2}{s} \right]$: diffusività in fase gas del GDL catodico;
 - K_{nd} : fattore proporzionale del coefficiente di drag dell'acqua;
 - $K_{nd T} [K]$: fattore di dipendenza della temperatura del coefficiente di drag dell'acqua;
 - k_{back} : percentuale di flusso che viene respinto dal GDL catodico verso l'anodo.
-

Si utilizza come formula per valutare il coefficiente di drag dell'acqua:

$$n_{d\ H_2O} = K_{nd} \cdot \exp\left(K_{nd\ T} \cdot \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T_C}\right)\right) \quad (5.11)$$

Nel precedente modello sia il parametro D_{gas}^c che k_{back} non era stato considerato quindi non possiamo avere un confronto diretto di questi valori.

I due parametri del drag derivano direttamente dalla letteratura perché i flussi d'acqua non era stato validato ma ricavati da correlazioni:

- $K_{nd} = 2.9$
- $K_{nd\ T} = 1029\ K$

Per quanto riguarda la diffusività in fase gas del GDL ricordiamo che questa proprietà è stata già fittata per il modello del solo GDL nel paragrafo 3.2.1, considerando che il componente utilizzato nelle due linee di sperimentazione è il medesimo.

Tenendo presente che attualmente stiamo validando una cella con il GDL al catodo equivalente al GDL1 avremo come diffusività in fase gas la seguente:

- $D_{gas}^c = 0.06 \frac{cm^2}{s}$

Questo valore risulta essere concorde con i dati sperimentali.

Per gli altri parametri è stata effettuata una classica procedura di regressione lineare in cui è risultato:

- $K_{nd} = 5.51$
- $K_{nd\ T} = 1029\ K$
- $k_{back} = 0$

Come si può notare il drag è quasi raddoppiato rispetto a quello considerato in precedenza ma la sua dipendenza rispetto alla temperatura è rimasta invariata.

Il nuovo parametro (k_{back}), aggiunto per stimare il flusso respinto all'anodo, risulta essere nullo, ciò significa che tutta l'acqua in eccesso al catodo, nelle

nostre condizioni, si scarica nella canalina catodica smentendo la teoria di un flusso verso l'anodo.

5.2 Incertezza di misura

Prima di verificare i risultati ottenuti bisogna valutare le incertezze di misura che stanno dietro ai dati sperimentali con cui ci andiamo a confrontare.

L'incertezza di misura, come già descritto in precedenza, derivano da errori che possono scaturire da misurazioni o elaborazioni dei dati.

L'errore u_i associato alla valutazione della corrente nei range considerati ($0 \frac{A}{cm^2} < i < 0.6 \frac{A}{cm^2}$) è stimato dall'equazione:

$$u_i = (-5.1 \cdot 10^{-2} \cdot i^2 + 2.6 \cdot 10^{-2} \cdot i + 3.3 \cdot 10^{-3}) \cdot 5 \quad (5.12)$$

La valutazione del crossover di metanolo, come descritto in precedenza, dipende dalla stima della CO_2 la cui incertezza di misura u_{cx} si valuta attraverso l'equazione:

$$u_{cx} = 0.02 \cdot N_{cross} + 3.5 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad (5.13)$$

Queste due equazioni comprendono anche fenomeni di isteresi che possono verificarsi nella misurazione,

Per quanto riguarda il trasporto d'acqua l'incertezza di misura u_a si può esprimere attraverso l'equazione:

$$u_a = 0.06 \cdot N_{H_2O} + 1 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad (5.14)$$

La stessa utilizzata per i dati della sperimentazione sul solo GDL, in linea a quello che si può ritrovare in misurazioni analoghe [7].

5.3 Confronto con risultati sperimentali

Dopo aver tarato il modello con i dati sperimentali, è possibile analizzare gli andamenti delle grandezze principali stimate come nel capitolo 3 per il solo GDL.

I valori più importanti da analizzare sono quelli per il quale è stato calibrato il modello analitico: le prestazioni, i flussi di metanolo e i flussi d'acqua. E'

possibile anche confrontarli con i valori reali ricavati dalla sperimentazione per osservare lo scostamento tra le stime e la realtà.

Basandoci sui parametri operativi utilizzati nella linea sperimentale si è indagato principalmente il funzionamento del sistema a 60°C e ad 80°C, con una portata di aria al catodo, rispetto al fondoscala del flussimetro, del 20% (0.483 Nl/min) e del 40% (0.885 Nl/min) e una concentrazione di metanolo all'anodo di 1M (0.001 mol/cm^3) e 2M (0.002 mol/cm^3).

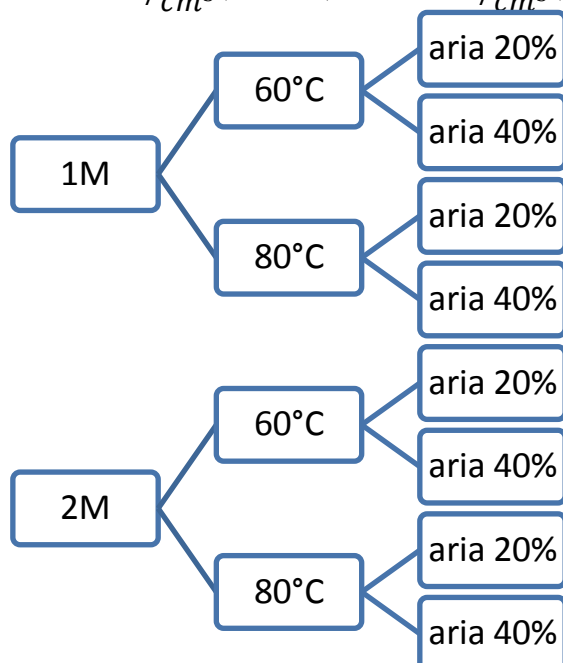


Figura 5.2 Griglia di prove effettuate nella campagna sperimentale

Nella trattazione seguente riporteremo i risultati di sole tre condizioni esemplari dei risultati che si riescono ad ottenere dal modello analitico:

- Caso 1: 1M, 80°C, 40% di aria
- Caso 2: 2M, 80°C, 40% di aria
- Caso 3: 1M, 60°C, 20% di aria

Questo per non rendere la trattazione troppo ripetitiva dato che le altre condizioni danno risultati pressoché simili.

Nei grafici riportati i cerchietti rappresentano i valori ricavati dalle prove sperimentali, la linea continua indica la stima del modello DMFC e le linee tratteggiate danno il range dell'incertezza di misura.

Il set di valori utilizzati per calibrare il modello è lo stesso che è stato utilizzato per validarlo, questo perché l'obiettivo principale non è la predizione ma il comprendere in maniera più precisa possibile ciò che avviene all'interno della DMFC.

5.3.1 Prestazioni

Come descritto in precedenza, per valutare le prestazioni di una cella si utilizza la curva di polarizzazione che è in grado di descrivere, in sintesi, quanta energia si riesce effettivamente a ricavare dal sistema.

Gli andamenti per i tre casi considerati sono:

- Caso 1 (1M, 80°C, 40% di aria)

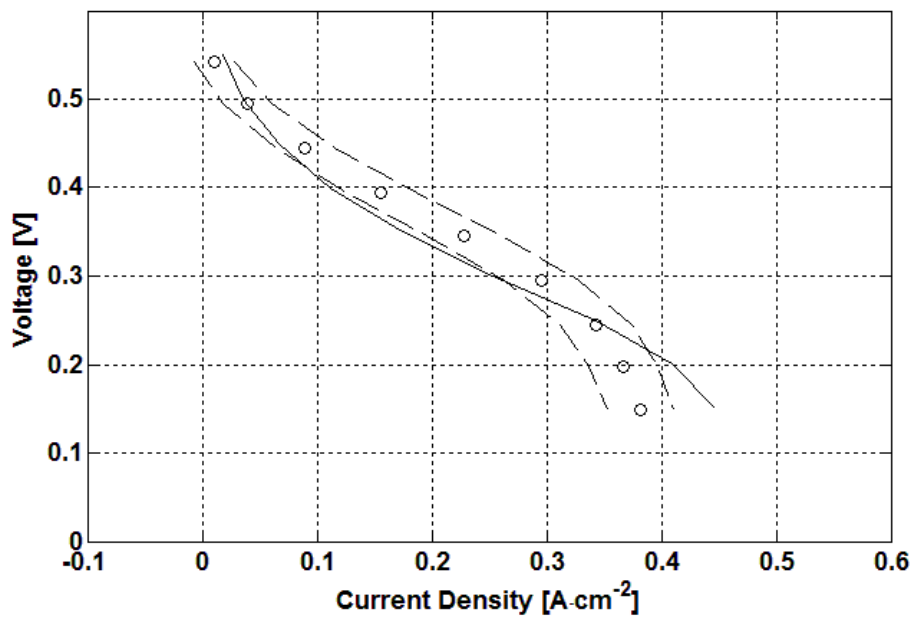


Figura 5.3 Prestazioni nel caso 1

- Caso 2 (2M, 80°C, 40% di aria)

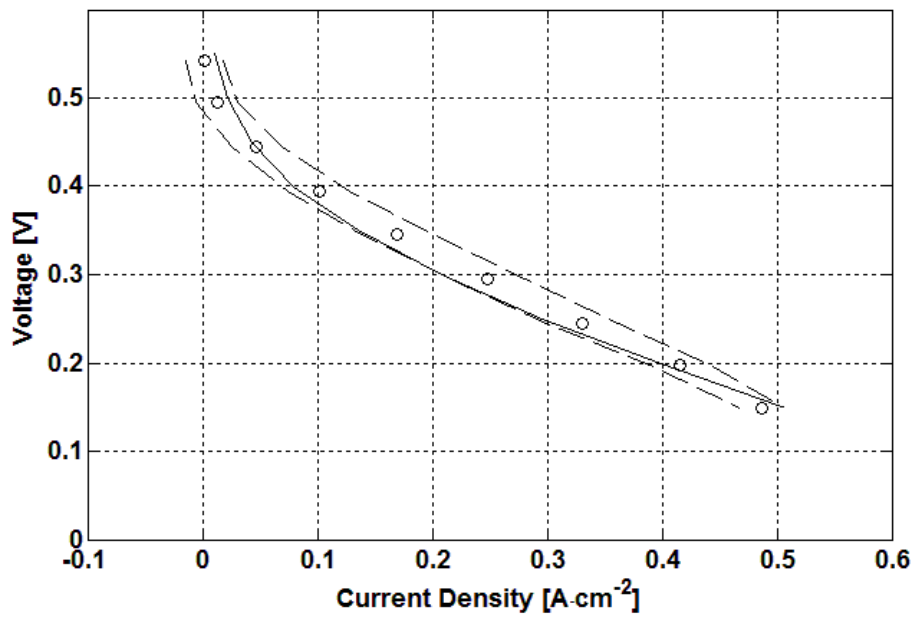


Figura 5.4 Prestazioni nel caso 2

- Caso 3 (1M, 60°C, 20% di aria)

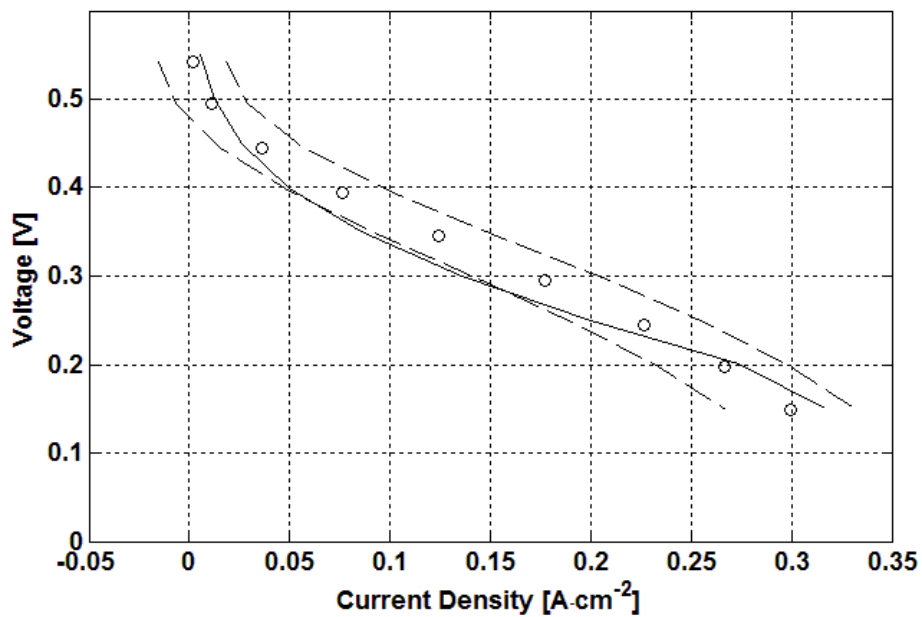


Figura 5.5 Prestazioni nel caso 3

Come si può notare le stime delle prestazioni sono sempre nell'ordine dell'incertezza di misura o minore, questo ci dice che il modello è ancora affidabile sulla stima di questo risultato.

Ricordiamo che abbiamo utilizzato 6 parametri di calibrazione per 88 punti sperimentali, di cui 4 sono rimasti identici ai valori precedenti, questo valorizza la bontà della stima sia del modello originale che di quello modificato, confermandoci che le equazioni interpretano in modo adeguato la realtà delle prestazioni.

5.3.2 Flussi di metanolo

Il flusso di metanolo più rilevante che si può avere in una DMFC è quello che abbiamo definito cross-over di metanolo, esso è difficile da osservare direttamente ma si può ricavare indirettamente tramite la valutazione di CO_2 al catodo. Infatti l'unico fenomeno che produce CO_2 in questa parte della cella è l'ossidazione del metanolo proveniente dall'anodo secondo la reazione 4.25 .

Gli andamenti per i tre casi considerati sono:

- Caso 1 (1M, 80°C, 40% di aria)

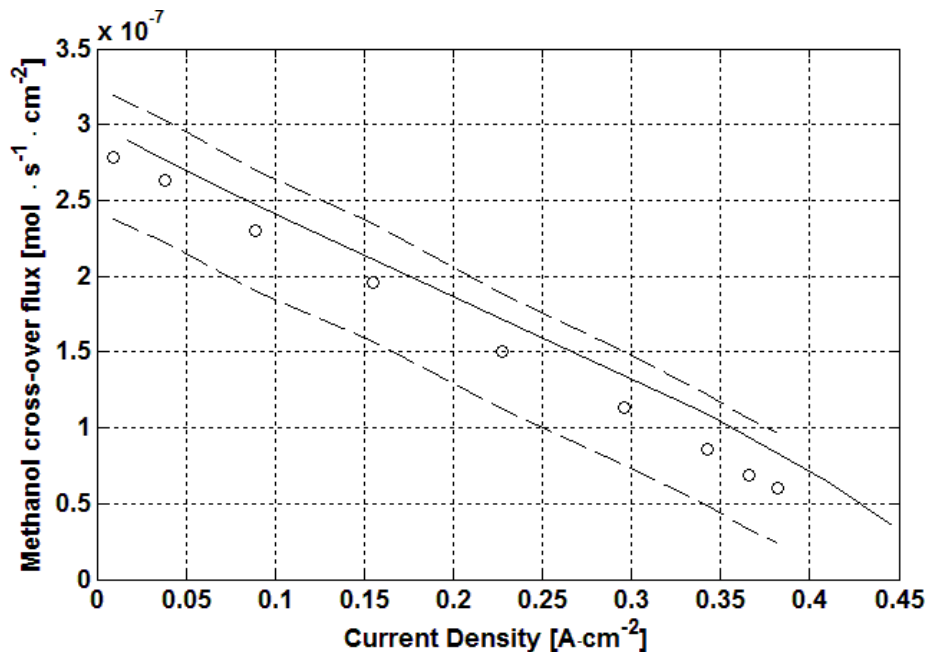


Figura 5.6 Crossover di metanolo nel caso 1

- Caso 2 (2M, 80°C, 20% di aria)

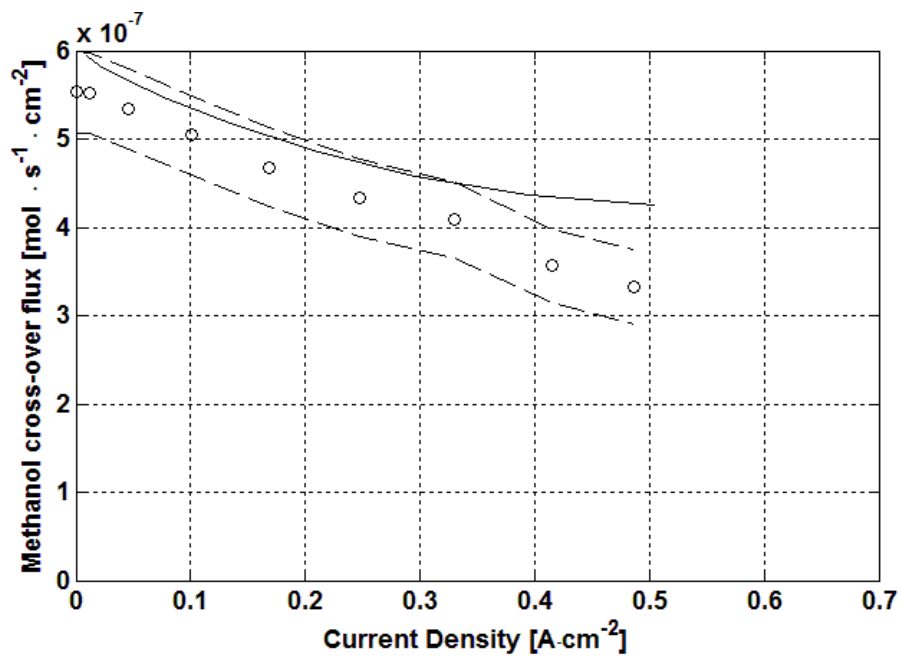


Figura 5.7 Crossover di metanolo nel caso 2

- Caso 3 (1M, 60°C, 20% di aria)

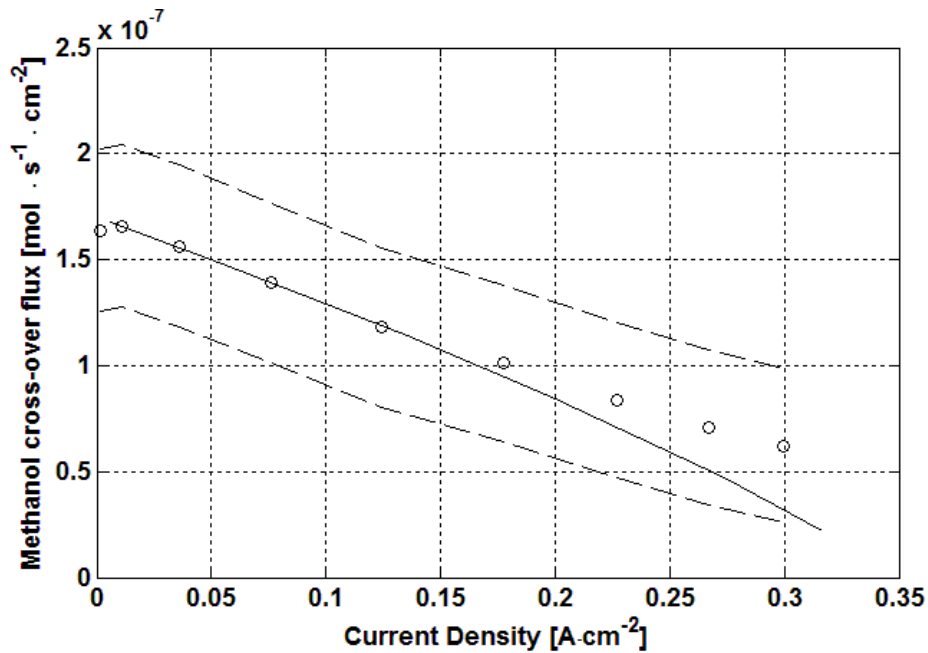


Figura 5.8 Crossover di metanolo nel caso 3

Anche in questo caso lo scarto è prossimo all'incertezza di misura, evidenziando che anche la previsione dei flussi di metanolo, nonostante le modifiche apportate, sono affidabili.

Per il metanolo si sono utilizzati 5 parametri di fitting, 2 dei quali rimasti immutati, per 88 punti sperimentali. A dimostrare che il modello continua a prevedere correttamente le fenomenologie del metanolo all'interno della DMFC.

5.3.3 Flussi di acqua

Valutare i singoli flussi d'acqua che avvengono nella cella è impossibile sperimentalmente, quindi si è deciso di osservarne il flusso risultante tramite la variazione di concentrazione d'acqua nella canalina catodica. Questo valore sintetizza il flusso complessivo che arriva al catodo attraverso le varie fenomenologie che si è cercato di schematizzare in questo lavoro.

Gli andamenti per i tre casi considerati sono:

- Caso 1 (1M, 80°C, 40% di aria)

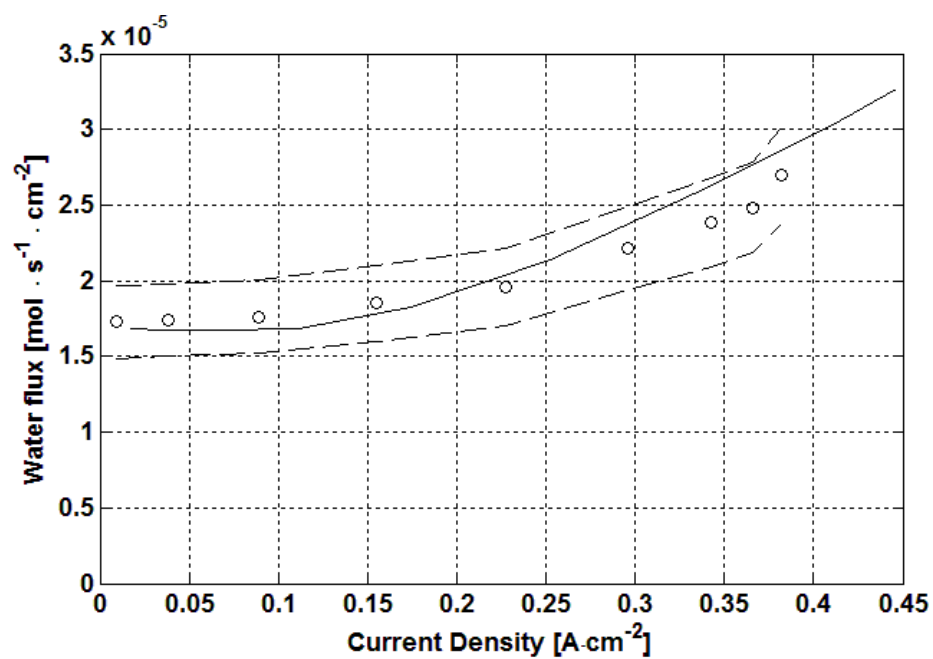


Figura 5.9 Flusso d'acqua nel caso 1

- Caso 2 (2M, 80°C, 20% di aria)

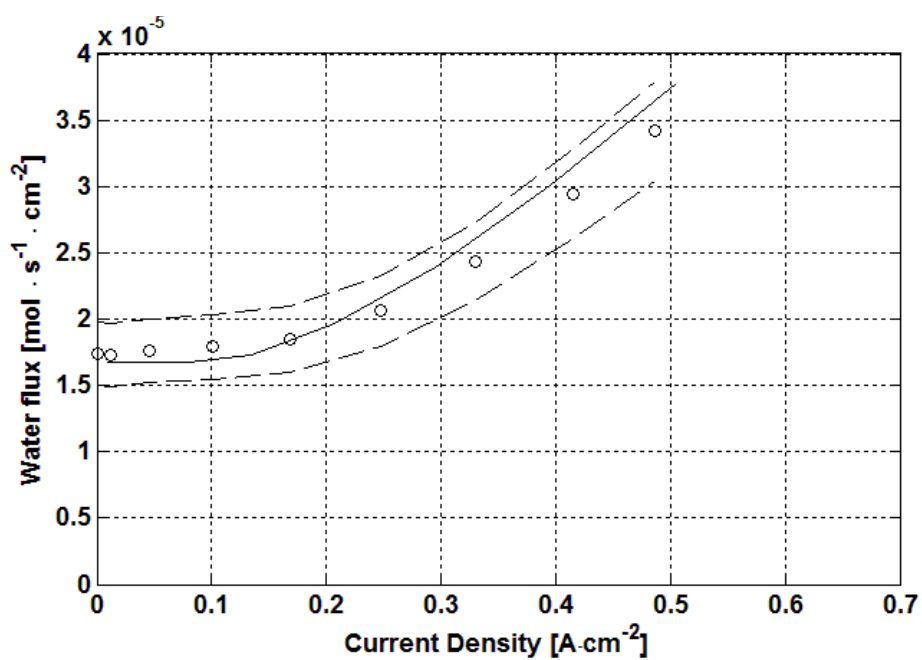


Figura 5.10 Flusso d'acqua nel caso 2

- Caso 3 (1M, 60°C, 20% di aria)

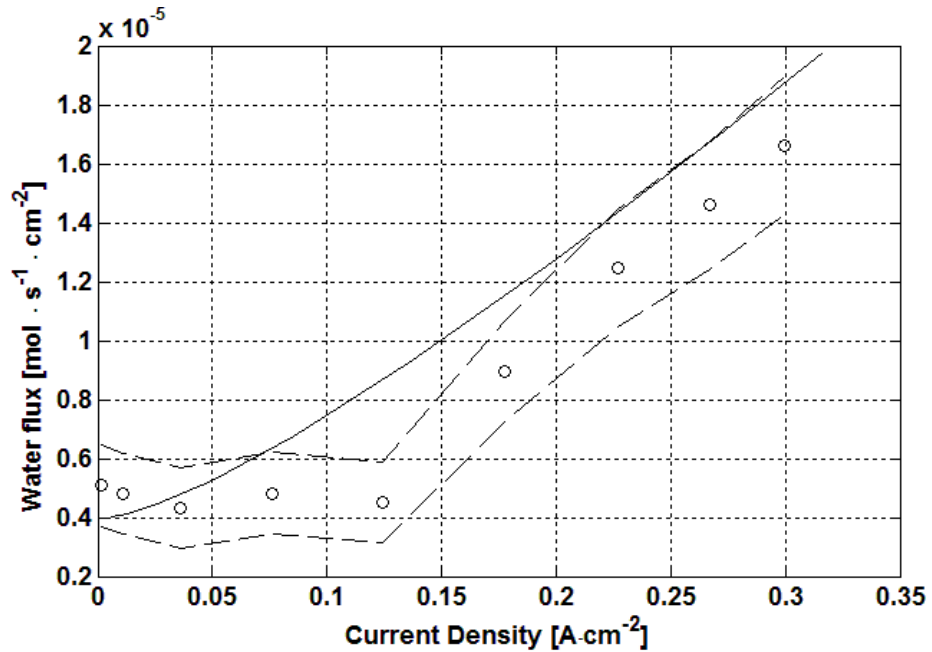


Figura 5.11 Flusso d'acqua nel caso 3

Per quanto riguarda i flussi di acqua, argomento principale di questo lavoro, risultano ben stimati dal modello.

In tutti gli esempi è ben visibile l'innescarsi del flusso in fase liquida all'aumentare della corrente. Di fatti il flusso inizia con un andamento costante all'aumentare della corrente, poi raggiunge un punto in cui si ha un inizio di crescita vistosa del flusso dato dal passaggio di fase liquida nel GDL.

In conclusione si può osservare che le stime del modello complessivamente sono buone in tutte le condizioni operative considerate. Questo dà valore alle ipotesi utilizzate al suo interno, e descritte nei paragrafi precedenti, avvalorando la loro validità.

5.4 Analisi preliminare di DMFC senza MPL

Terminata la validazione della cella con MPL al catodo, si è proceduto a analizzare la cella senza MPL sia al catodo che all'anodo.

Si è modificato prima di tutto il D_{gas}^c , date le diverse proprietà del componente, inserendo il valore:

$$- D_{gas}^c = 0.12 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Passando poi a verificare se i risultati della regressione effettuata precedentemente fossero applicabili anche a questa tipologia di cella.

Confrontandosi con i dati sperimentali si notato che l'accuratezza non è altrettanto buona come nella cella considerata in precedenza. Gli errori non sono elevati, ciò nonostante indicano che la stima dei fenomeni non è totalmente corretta e nel passaggio da un GDL con MPL ad uno senza MPL potrebbero innescarsi dei fenomeni che non sono stati considerati nel modello.

Purtroppo nello svolgimento della tesi non c'è stato il tempo necessario per approfondire queste problematiche e per poter effettuare delle modifiche per stimare al meglio anche questa tipologia di cella.

Di seguito sono stati riportati due casi esemplificativi di questa stima:

- Caso 4 (1M, 60°C, 40% di aria)

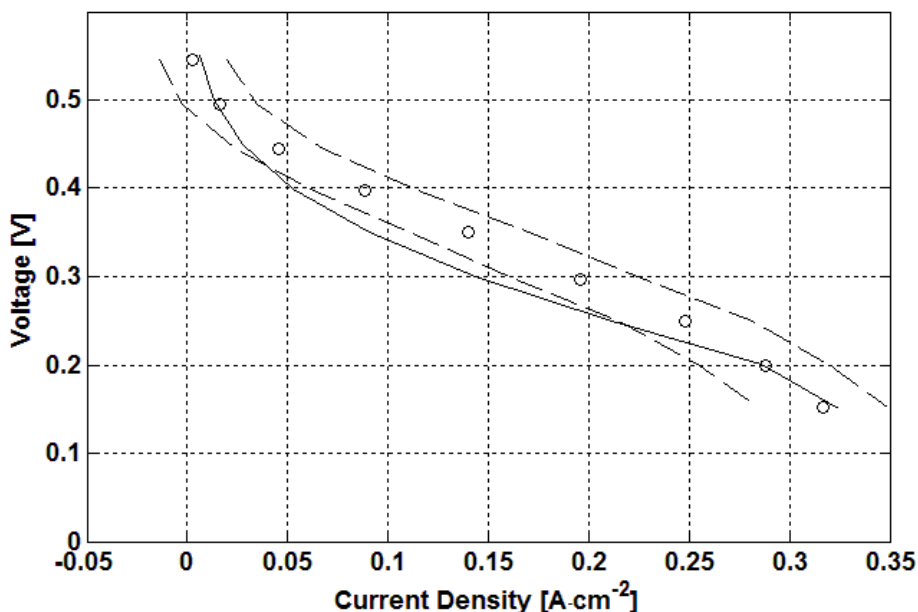


Figura 5.12 Prestazioni nel caso 4

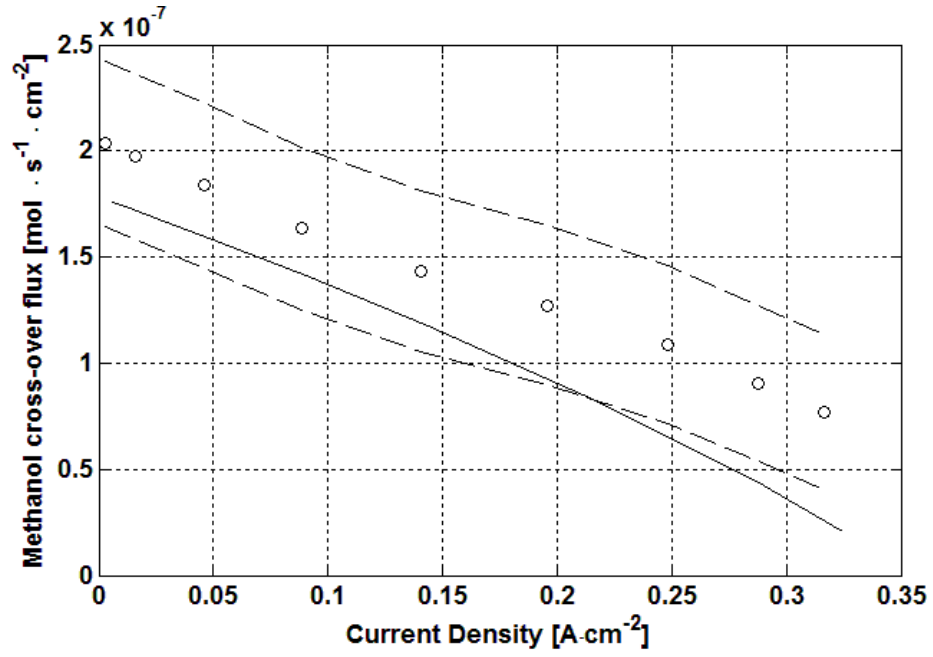


Figura 5.13 Crossover di metanolo nel caso 3

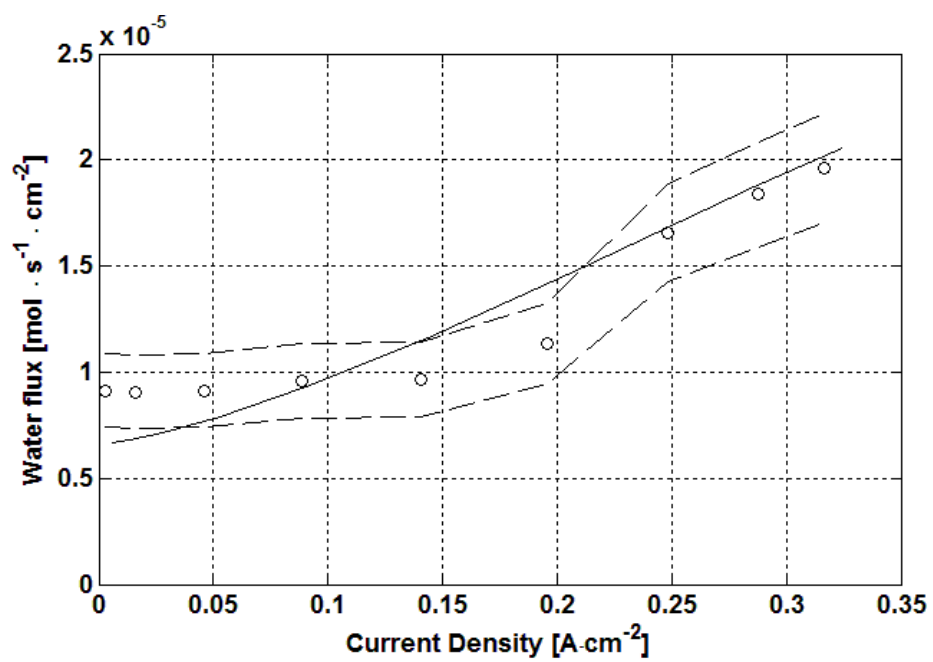


Figura 5.14 Flusso d'acqua nel caso 4

- Caso 5 (2M, 80°C, 20% di aria)

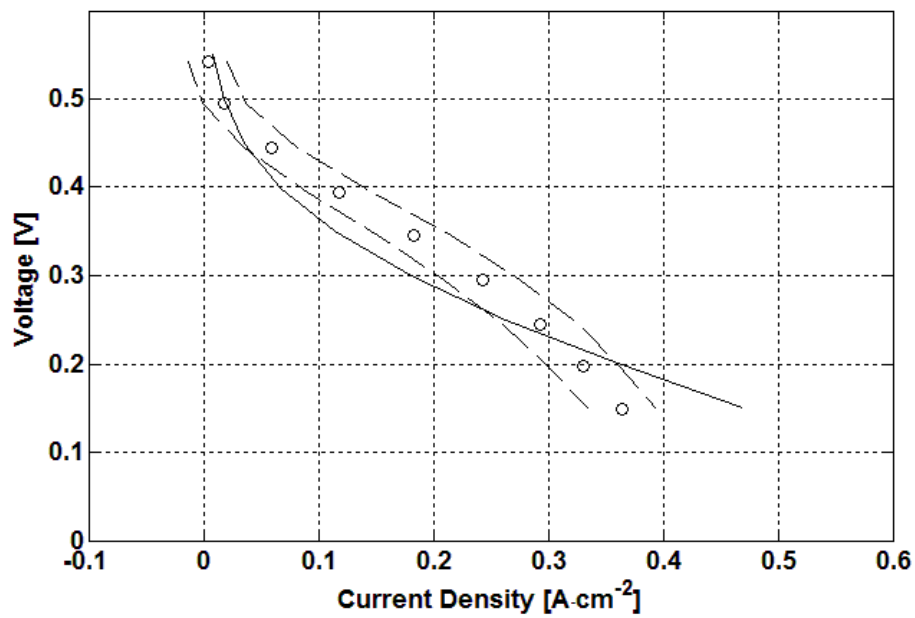


Figura 5.15 Prestazioni nel caso 5

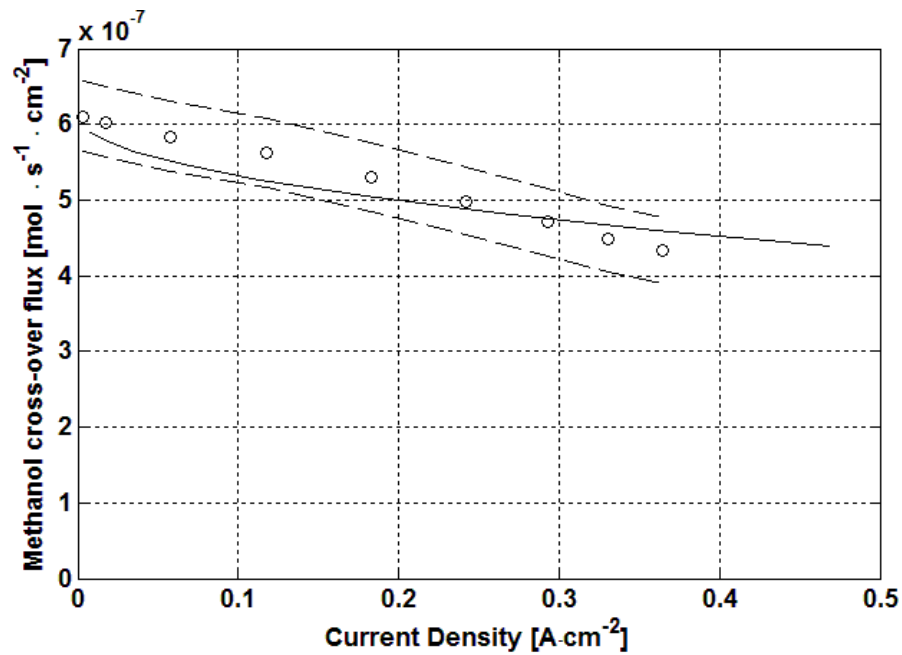


Figura 5.16 Crossover di metanolo nel caso 5

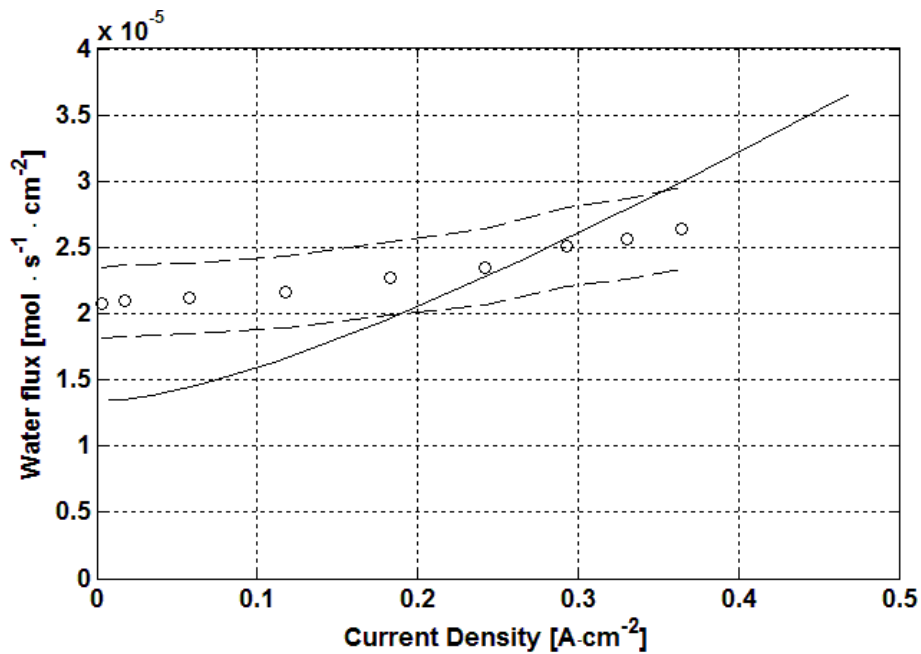


Figura 5.17 Flusso d'acqua nel caso 5

Come si può notare le stime delle prestazioni e dei flussi di metanolo rimangono nell'ordine dell'incertezza di misura, questo senza una validazione precedente

per le condizioni considerate ci dà una valutazione positiva sulla potenza di predizione del modello. Conferma la bontà della calibrazione effettuata e allarga il range di validità.

Per quanto riguarda la stima dei flussi d'acqua si evidenzia un errore maggiore ma non elevato, questi porta a pensare che la teoria di fondo sia comunque valida, ma si sono presentate alcune variazioni nelle fenomenologie, togliendo lo strato di MPL, che non sono state considerate correttamente nel modello.

5.5 Possibili sviluppi futuri

Un futuro sviluppo del modello analitico sarà quello di migliorare la stima per la cella senza MPL nei due elettrodi, cercando di minimizzare gli errori visti inserendo nuove ipotesi o migliorando quelle esistenti.

Un altro passo possibile è quello di considerare l'utilizzo dell'MPL sia al catodo che all'anodo, cioè verificare le conseguenze dell'utilizzo di setti porosi con alte proprietà idrofobiche anche nel lato anodo.

Il tempo disponibile per lo svolgimento di questa tesi ha permesso solo un parziale studio ed implementazione di questa eventualità.

L'idea è quella che l'MPL limiti il flusso d'acqua all'anodo come se imponesse un "cap", un limite superiore, oltre al quale non permette il passaggio dell'acqua. Questa limitazione creerebbe una carenza d'acqua rispetto a quella richiesta dall'anodo che potrà essere in parte compensata da un flusso d'acqua dal catodo all'anodo, creando così una corrente inverso al drag nella membrana. Il fenomeno è favorito dalla presenza di produzione d'acqua a livello del catodo e dalla diffusività liquida della membrana che risulta essere maggiore di quella del GDL soprattutto se è presente uno strato di MPL.

I primi riscontri di questa teoria sembrano essere positivi ma dato che non si è eseguita una vera e propria validazione è presto per parlare dell'attendibilità di queste ipotesi.

Conclusioni

In questo lavoro è stato studiato approfonditamente il trasporto d'acqua in una cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC).

Si è scelto di analizzare, prima di tutto, il componente più importante nel condizionare il trasporto d'acqua, il gas diffusion layer (GDL) catodico. È stato sviluppato un modello analitico 1D+1D, che riproduce il trasporto diffusivo di vapor acqueo attraverso il GDL, anche in condizioni di transizione di fase.

Il modello ha permesso di studiare approfonditamente l'instaurarsi del fenomeno di flooding ed i suoi effetti, conducendo ad una nuova interpretazione dei meccanismi che regolano il trasporto d'acqua nei GDL. La validazione con risultati sperimentali ha dato esito positivo, confermando che il modello riproduce in modo accurato i principali fenomeni che determinano il trasporto d'acqua nel GDL.

Dalle attività svolte è possibile trarre le seguenti considerazioni, valide nelle condizioni operative investigate:

- I valori di diffusività efficace del vapor acqueo, ottenuti tramite calibrazione, concordano con quelli riportati in letteratura e utilizzati in lavori simili;
- La diffusione in fase gas nel GDL è determinata prevalentemente dalla differenza tra le concentrazioni in fase vapore presenti ai due lati del setto poroso, a prescindere dalla presenza di condensato;
- L'allagamento dei pori del GDL ha un'influenza trascurabile sul trasporto d'acqua, riducendo limitatamente la diffusività efficace del vapor acqueo;
- La presenza di MPL non ha effetti significativi sul fenomeno di flooding; altera esclusivamente il valore di diffusività efficace del vapor acqueo, come evidenziato in letteratura.

In seguito un modello di DMFC esistente è stato modificato ed integrato per simulare il trasporto di acqua nei diversi componenti, tenendo conto della nuova interpretazione proposta. Anche questo modello è stato sottoposto a calibrazione e validazione con tre tipologie di dati sperimentali: prestazioni, crossover di metanolo, flusso d'acqua al catodo. L'esito positivo ha confermato la validità del modello nel riprodurre i dati sperimentali, avvalorando le interpretazioni proposte. Le conclusioni che si possono trarre sono:

- I valori dei parametri di fitting, ottenuti tramite calibrazione, concordano con quelli riportati in letteratura e utilizzati in lavori simili;
- Il trasporto d'acqua in fase liquida attraverso il GDL catodico avviene ad alte intensità di corrente poiché l'elevato flusso d'acqua verso il catodo non può più essere smaltito dalla sola diffusione in fase gas;
- Vi è una forte interazione tra il trasporto d'acqua e di metanolo nelle DMFC; è stato evidenziato che i fattori che favoriscono l'uno agevolano anche l'altro con leggi non sempre lineari;
- Nelle condizioni operative indagate il flusso diffusivo d'acqua attraverso la membrana polimerica, in entrambe le direzioni, ha influenza trascurabile sul trasporto d'acqua complessivo nelle DMFC;
- Con l'aggiunta di solo due parametri di fitting, rispetto al modello precedente, è stato possibile stimare correttamente i flussi d'acqua che caratterizzano una DMFC.

Appendice A

Descrizione del codice di calcolo

In questa sezione vengono descritti in modo più dettagliato i codici di programmazione utilizzati per questo lavoro, passando in rassegna le parti fondamentali dei modelli. Ricordiamo che tutto il lavoro è stato sviluppato in linguaggio MATLAB®.

A.1 Codice del modello GDL

Il modello solo GDL è composto da 7 m-file ognuno con una funzione specifica schematizzati nel seguente modo:

- **“Main”** : programma principale che si interfaccia all'utente per sapere che funzionalità deve usare (analisi o regressione) e quali GDL bisogna considerare;
- **“datiin”** : per il GDL impostato dall'utente importa dai file excel i dati necessari e valuta eventuali parametri mancanti;
- **“gd” (A)** : in caso di analisi imposta le condizioni per poi richiamare il “gdl” e rielabora i risultati ottenuti in modo grafico;
- **“gdl”** : è il cuore del modello, prende i parametri e risolve il sistema di equazioni del modello fornendo i risultati ottenuti;
- **“regresgdl” (R)** : nel caso di una regressione imposta il processo di fitting e lo avvia;
- **“provagdl” (R)** : nel caso di una regressione rielabora i dati con i parametri provvisori e richiama “gdl” .

A.1.1 Aquisizione e rielaborazione dati

All'avvio del programma “Main” compare una schermata di interfaccia del seguente aspetto:

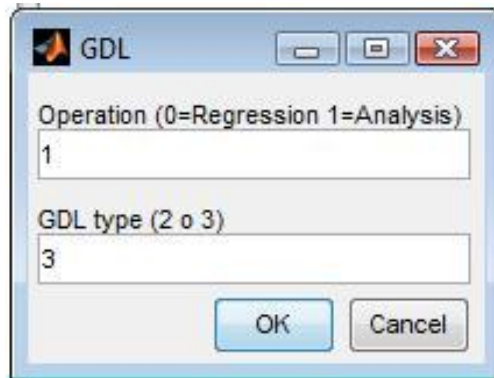


Figura A.1: Interfaccia grafica del “Main” nel modello GDL

In cui viene richiesta l’operazione da eseguire (0=regressione 1=analisi) e il GDL su cui eseguirla.

Se si è scelto di analizzare i dati verrà richiamata la funzione “gd”, in caso contrario la funzione “regresgd”.

Per avviare la raccolta dei dati da processare si utilizza, appunto, la funzione:

```
[y0in,Qs,par]=datiin(ngdl)
```

In cui:

- *y0in* : condizioni iniziali per il sistema;
- *Qs* : flusso reale d’acqua misurato per testare i risultati;
- *par* : parametri iniziali per un eventuale fitting.
- *ngdl* : GDL scelto dall’utente.

Al suo interno l’acquisizione dei dati necessari è stata fatta tramite file excel (“Elaborazione di analisi GDL2.xls” e “Elaborazione di analisi GDL3.xls”) dove sono stati riportati i risultati di tutte le sperimentazioni.

Per importare i valori si è utilizzato il seguente comando:

```
num = xlsread(filename, sheet)
```

dove:

- *num* : tabella dei valori estratti;
- *filename* : nome del file da cui estrarre;
- *sheet* : è il foglio da considerare

A.1.2 Risoluzione del sistema

Per risolvere il sistema sia in caso di fitting che in analisi viene richiamata la funzione:

```
[y, Qh2o(n), Qair(n), km1(n), km2(n), k12(n), k22(n)] = gdl(par, y0, Qs(n))
```

In cui:

- *y* : matrice dei valori risultanti in cui le colonne sono i 7 parametri del sistema;
- *Qh2o* : flusso dell'acqua stimato dal modello (u→s);
- *Qair* : flusso d'aria stimato dal modello (s→u);
- *km1* : coefficiente di diffusività del modello $C_{H_2O}^u$;
- *km2* : coefficiente di diffusività del modello $\hat{C}_{H_2O}^u$;
- *k12* : coefficiente di diffusività dato da condizioni iniziali e finali $C_{H_2O}^u$;
- *k22* : coefficiente di diffusività dato da condizioni iniziali e finali $\hat{C}_{H_2O}^u$;
- *par* : parametri in caso di fitting, =0 se analisi;
- *y0* : condizioni iniziali del sistema;
- *Qs* : Flusso dell'acqua sperimentale.

Dove risolve il sistema di equazioni differenziali tramite il comando:

```
[z, y] = ode15s(@tm, zspan, y0, options)
```

Dove:

- *y* : matrice delle soluzioni;
- *tm* : la funzione delle equazioni del sistema;
- *zspan* : il dominio delle x su cui valutare il sistema;
- *options* : opzioni da settare per ottimizzare la risoluzione e definire meglio il problema.

Al cui interno ha una tecnica di risoluzione che soddisfa le nostre esigenze soprattutto accetta le differenziabilità.

Le opzioni utilizzate sono:

```
options = odeset('Mass', @mass, 'NormControl', 'on', 'RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-6, 'MassSingular', 'yes', 'MaxOrder', 5, 'BDF', 'off', 'MStateDependence', 'weak')
```

tra cui la definizione della matrice di massa (mass) cioè la matrice delle derivate presenti nel sistema, l'attivazione del controllo della norma, impostare la

tolleranza minima e assoluta. Si è definito l'ordine massimo del sistema (5) e altre altre raffinazioni del sistema.

A.1.3 Regressione lineare

Per eseguire la regressione lineare utilizziamo la funzione di matlab:

```
[parametrihat,r,J]=nlinfit(operative,ipsilon,@provagdl,parametri,  
optionss)
```

con:

- *parametri* : parametri risultanti dalla procedura di fitting;
- *operative* : le condizioni operative su cui procedere la regressione;
- *ipsilon* : i risultati su cui fittare i parametri;
- *provagdl* : funzione di testing per il fitting;
- *parametri* : parametri di partenza;
- *optionss* : opzioni da settare per ottimizzare la ricerca dei parametri.

Le opzioni utilizzate sono:

```
optionss=statset('Display','iter','MaxIter',100,'DerivStep',eps^  
(1/6),'TolFun',1e-10)
```

A.2 Codice del modello complessivo DMFC

Il modello complessivo è composto da 6 m-file ognuno con una funzione specifica schematizzati nel seguente modo:

- **“Main”** (A) : in caso di analisi è il programma di partenza che chiede all'utente i parametri da considerare, richiama le funzioni necessarie e rielabora i risultati in forma grafica;
- **“inputdati”** : nelle condizioni richieste richiama i dati dal file excel adeguato e rielabora i dati necessari;
- **“bollemioMP”** : è il cuore del modello, prende i parametri e risolve il sistema di equazioni del modello fornendo i risultati ottenuti;

-
- “**regresmpMPtot**” (R) : nel caso di una regressione richiede all’utente in che condizioni bisogna regredire, imposta il processo di fitting e lo avvia;
 - “**provaMod**” (R) : nel caso di una regressione rielabora i dati con i parametri provvisori e richiama “bollemioMP” .

A.2.1 Aquisizione e rielaborazione dati

All’avvio della funzione “Main” apparirà la seguente maschera per inserire i parametri operativi su cui effettuare le analisi.

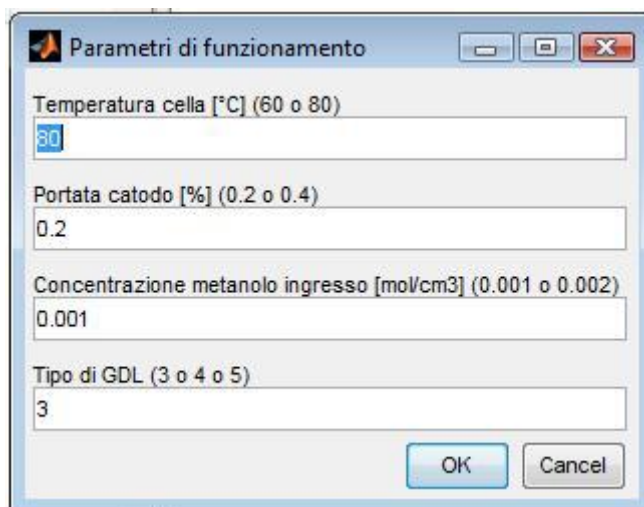


Figura A.2: Interfaccia grafica del “Main” nel modello DMFC

Come si può vedere viene richiesta la temperature, la portata d’aria al catodo in percentuale al fondo scala del flussimetro, la concentrazione del metanolo in ingresso all’anodo e la composizione dei GDL.

Le tipologie di composizione di GDL sono:

- GDL3 : con MPL solo al catodo;
- GDL4 : senza MPL in entrambi gli elettrodi;
- GDL5 : con MPL in entrambi gli elettrodi.

Le funzioni utilizzate nei processi sono le stesso introdotte nel modello descritto in precedenza adattandole, naturalmente, alla nuova situazione.

Appendice B

Nomenclatura

Il seguente prospetto riportato illustra in ordine alfabetico i simboli, con le rispettive unità di misura, che sono stati adottati nel corso del presente lavoro allo scopo di descrivere le grandezze fisiche e i parametri di maggior interesse per l'analisi modellistica.

Nel caso ci siano unità di misura diverse nei due modelli viene riportato nel modo seguente: [U.d.M. del modello GDL] / [U.d.M. del modello DMFC]

Simboli	Descrizione	U.d.M
C	Concentrazione locale	$\frac{mol}{m^3} / \frac{mol}{cm^3}$
\hat{C}	Concentrazione della fase vapore	$\frac{mol}{m^3} / \frac{mol}{cm^3}$
D	Diffusività	$\frac{m^2}{s} / \frac{cm^2}{s}$
h	Altezza della canalina	m / cm
s	Spessore della canalina	m / cm
L	Lunghezza della canalina	m / cm
i	Densità di corrente locale	$\frac{A}{cm^2}$
N	Flusso	$\frac{mol}{m^2 \cdot s} / \frac{mol}{cm^2 \cdot s}$
T	Temperatura	K
v	Velocità del flusso	$\frac{m}{s} / \frac{cm}{s}$
x	Coordinata trasversale	m / cm
P	Pressione	Pa
f	Fattore di perdita di carico distribuita	
K	Coefficiente proporzionale	
E	Coefficiente esponenziale	
FC	Coefficiente di flooding	
lb	Spessore strato diffusivo	cm
lt	Spessore strato catalitico	cm
lm	Spessore membrana	cm

q	Fattore di forma	
R	Costante universale dei gas	$\frac{J}{mol \cdot K}$
F	Costante di Faraday	$\frac{C}{mol \cdot e^-}$
K _h	Costante di Herry	$\frac{mol}{J}$
V _{cell}	Tensione di cella	V
V _{oc}	Potenziale ideale	V

Greche		
ξ	Fattore di perdita di carico concentrata	
ρ	Densità	$\frac{g}{m^3} / \frac{g}{cm^3}$
ε	Grado di vuoto	
η	Rendimento	

Pedici		
H ₂ O	Acqua	
CO ₂	Anidride carbonica	
met	Metanolo	
met liq	Metanolo liquido	
N ₂	Azzoto	
GDL	Gas diffusion layer	
NF	Non allagato	
F	Allagato	
air	Aria	
x	Locale	
c	Cella	
OTA	Perdite anodiche	
OTC	Perdite catodiche	
OHM	Perdite ohmiche	
cross	Crossover di metanolo	

Apici		
u	Lato umido	
s	Lato secco	
a	Lato anodico	
c	Lato Catodico	
sat	Saturazione	
t a	Elettrodo anodico	
t c	Elettrodo catodico	

Bibliografia

- [1] EG & G Technical Services Inc US Department of Energy. Fuel Cell handbook. 2004.
- [2] Li, Tang, Wang, Shi, Wu, Song , Zhang, Fatih, Zhang, Wang, Liu, Abouatallah, Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of power sources*, 2008.
- [3] P. Locoro. Modelli semplificati per il trasporto d'acqua attraverso il Gas Diffusion Layer di una cella a combustibile polimerica. 2008
- [4] A. Casalegno, R. Marchesi, D. Parenti. Two Phase 1D+1D Model of a DMFC Development and Validation on Extensive Operating Conditions Range. *Fuel Cells*, 2008
- [5] A. Casalegno, R. Marchesi. DMFC anode polarization Experimental analysis and model validation. *Journal of power sources*, 2008.
- [6] A. Casalegno, R. Marchesi. DMFC performance and methanol cross-over Experimental analysis and model validation. *Journal of power sources*, 2008.
- [7] F. Bresciano. Analisi sperimentali del fenomeno di flooding nei diffusion layer di celle a combustibile polimeriche, 2009.
- [8] A. Biyikoglu. Review of proton Exchange membrane fuel cell models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005.
- [9] A.A. Kulikovsky. The voltage-current curve of a direct methanol fuel cell: exact and fitting equations. *Electrochemistry Communications* 4, 2002.
- [10] R.H. Perry, D.W. Green. Perry's chemical engineer's handbook. 1999.
- [11] A. Casalegno, L. Colombo, S. Galbiati, R. Marchesi .Quantitative characterization of water transport and flooding in the diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of power sources*, 2009.

- [12] F.Y. Zhang, X.G. Yang, C.Y. Wang. Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, Vol.153, pp.A225-A232, 2006.
- [13] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif and S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of power sources*, 2004
- [14] Sinha, Halleck, Wang. Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography. *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 9, Issue 7, pp. A344-A348 (2006)
- [15] Chen, Matsuura, Hori Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. *Journal of power sources*, 2004.
- [16] J.Itescu Princeton University. Polimer electrolite fuel cell, the gas diffusion layer
- [17] S. Galbiati. Caratterizzazione sperimentale del trasporto d'acqua attraverso il gas diffusion layer di una cella a combustibile polimerica. 2007
- [18] Bolz, Tuve CRC Handbook of applied engineering science (2nd edition).
- [19] Incropera, DeWitt. Fundamental of heat and mass transfer. Hoepli
- [20] Zhang, Xie, Zhang, Tang, Song, Navessin, Shi, Song, Wang, Wilkinson, Liu, Holdcroft. High temperature PEM fuel cells. *Journal of power sources*. 2006
- [21] UNI CEV ENV 13005 Guida all'espressione dell'incertezza di misura, 2000